



**BAZI 1,3,5-TRİSÜBSTİTÜE FORMAZANLARIN SENTEZİ, YAPILARININ
AYDINLATILMASI VE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Nesrin PORSUK ERTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2014

Nesrin PORSUK ERTÜRK tarafından hazırlanan “Bazı 1,3,5-trisüstitüe formazanların sentezi, yapılarının aydınlatılması ve elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi” adlı tez çalışması aşğıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Olcay ŞENDİL

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan : Prof. Dr. Recai İNAM

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye : Prof. Dr. Güler EKMEKÇİ

Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi: 11/07/2014

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Nesrin PORSUK ERTÜRK

11/07/2014

BAZI 1,3,5-TRİSÜBSTİTÜE FORMAZANLARIN SENTEZİ, YAPILARININ
AYDINLATILMASI VE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Nesrin PORSUK ERTÜRK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2014

ÖZET

Bu çalışmada 1,3,5-trifenil formazan (TFF); 1-(o-metoksifenil)-5-(2-hidrazinopiridil)-3-(p-metoksi)formazan (1 nolu); 1-(m-metoksifenil)-5-(2-hidrazinopiridil)-3-(p-metoksi)formazan (2 nolu); 1-(p-metoksifenil)-5-(2-hidrazinopiridil)-3-(p-metoksi)formazan (3 nolu) bileşikleri sentezlendi. UV, ^{13}C NMR, ^1H NMR, IR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz spektroskopisi yöntemleri ile spektral davranışları incelendi ve yapıları aydınlatıldı. Bileşiklerin elektrokimyasal davranışları, dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve doğrusal taramalı voltametri (LSV) ile çalışıldı. Çalışma elektrotu olarak platin disk elektrot ve ultramikro platin disk elektrot, elektrolit ortam olarak 0.1 M tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBA-TFB) ve dimetilsülfoksit(DMSO) kullanıldı. Bileşiklerin difüzyon katsayıları ve aktarılan elektron sayıları ultra mikro platin (25 μm) elektrot kullanılarak hesaplandı. Sentezlenen bileşikler (-1,6)– (0,0) V aralığında anodik yönde CV ile tarandı. Ultra mikro platin disk elektrotu yüzeyindeki reaksiyonların, TFF ve 2 Nolu bileşik için iki basamakta mol başına bir elektron aktarılması ile; 1 Nolu ve 3 Nolu bileşikler için tek basamakta mol başına iki elektron aktarılmasıyla yükseltgenerek tetrazolyum katyonuna dönüştüğü tespit edildi. Reaksiyonların difüzyon kontrollü yarı tersinir EC mekanizması üzerinden yürüdüğü belirlendi.

Bilim Kodu : 201.1.004

Anahtar Kelimeler : 1,3,5-Trisübstitüe Formazanlar, sentez, yapı aydınlatılması,
elektrokimyasal davranışları, Ultramikro Disk ve Pt Elektrot.

Sayfa Adedi : 88

Danışman : Doç. Dr. Olcay ŞENDİL

SYNTHESIS, DESCRIPTION OF STRUCTURES AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIORS FOR SOME 1,3,5-TRISUBSTITUED FORMAZANS

(M. Sc. Thesis)

Nesrin PORSUK ERTÜRK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2014

ABSTRACT

In this study, 1,3,5-triphenolformazan (TFF), 1-(o-methoxyphenol)-5-(2-hydrazinopiridil)-3-(p-methoxy)formazan (Number1), 1-(m-methoxyphenol)-5-(2-hydrazinopiridil)-3-(p-methoxy)formazan(Number2), 1-(p-methoxyphenol)-5-(2-hydrazinopiridil)-3-(p-methoxy)formazan (Number3) compounds were synthesized. Their spectral behaviors and structure elucidation were examined by UV, ^{13}C NMR, ^1H NMR, IR, mass spectroscopy and elemental analyzer spectroscopic methods. Electrochemical behaviors of the compounds were studied with cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and linear sweep voltammetry (LSV). Platinum disk electrode and ultra micro platinum disk electrode were used as working electrode, and for electrolytes medium 0,1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBATFB) and dimethylsulphoxide(DMSO) were employed. The diffusion coefficients and the number of transferred electrons of the compounds were calculated by using ultramicro platinum electrode (25 micrometers). Synthesized compounds were potentially scanned with a scan rate of (-1,6)– (0,0) V, in the anodic direction by CV. For both TFF, Number 2 and both Number 1, 3 compounds, electrode reactions on ultra micro platinum disc electrode surface reactions were determined to occur in two steps with one electron transfer per mole and one step with two electrons per mole respectively. On the other hand number 1 and 2 compounds turned into tetrazolium cation by the transfer of 2 electrons in one step. We observed that the reactions proceed with diffusion controlled, half-reversible EC mechanism.

Science Code : 201.1.004

Key Words : 1,3,5-Trisubstitue Formazans, synthesis, structure elucidation,
Electrochemical behaviors, Ultramicro Disk and Pt Elektrod.

Page Number : 88

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Olcay ŞENDİL

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın hazırlanmasında değerli bilgileri ve önerileri ile beni yönlendirerek destek olan değerli hocam “Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı” öğretim üyesi Doç. Dr. Olcay ŞENDİL’e teşekkür ederim. Yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesi ve yönlendirilmesine değerli bilgileriyle destek olan, laboratuarda her an yardımlarını ve büyük desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam “Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Fakültesi Kimya Anabilim dalı” öğretim üyesi Prof. Dr. Güler EKMEKÇİ’ye teşekkürü bir borç bilirim. Deneysel çalışmalarında maddelerin sentezlenmesinde tüm bilgi ve becerilerinin yanında manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam “Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü” Emekli Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Habibe TEZCAN’a teşekkür ederim. Özgün yaklaşımlarıyla yanımda olan deneysel çalışmalarımın neredeyse tamamını laboratuvarında yürüttüğüm değerli hocam “Gazi Üniversitesi Kimya Eğitimi Bölümü” öğretim üyesi Prof. Dr. M. Levent AKSU’ya teşekkür ederim. Bu çalışma sürecinde desteklerini gördüğüm sayın hocam “Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü” Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN’a ve yüksek lisans öğrencisi Engin ER’e teşekkür ederim. Koşulsuz sevgi ve her türlü destekleriyle her an yanımda olarak bana güç veren aileme teşekkür ederim. Akşam geç saatlere kadar çalışırken sevgi, saygı ve ilgisiyle hep yanımda olan sevgili eşim M. Fatih ERTÜRK’e ve bebeğime geç saatlere kadar en az benim kadar sevgi ve özveriyle bakan eşimin ailesine teşekkür ederim. Küçük yaşına rağmen sabırla ve özlemlerle her gün beni bekleyen biricik kızıma teşekkür ederim. Bu tez çalışması “Formazanların sentezi ve iyon seçici elektrot yapımında kullanımı” (04-2008-17) konulu bilimsel araştırma projesi BAP tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Formazanlar	5
2.2. Formazanların Sentezi	6
2.3. Elektroanalitik Yöntemler	7
2.3.1. Voltametrik metotlar.....	10
2.3.2. Dönüştürümlü voltametri (CV).....	11
2.3.3. Kronoamperometri (CA).....	23
2.4. Çalışmanın Kapsamı	26
3. YÖNTEM VE YORUMLAR	27
3.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Cihazlar	28
3.2. Elektrokimyasal Çalışmalarda Kullanılan Elektrotlar Ve Hazırlanmaları	28
3.3. Elektrokimyasal Çalışmalarda Kullanılan Hücreler	29
3.4. Elektrokimyasal Deneylerde Kullanılan çözeltilerin Hazırlanması	29
3.5. Çalışma Elektrotlarına Uygulanan Ön İşlemler	30
3.6. Deneylerin Yapılışı.....	31

	Sayfa
3.6.1. Formazanların sentezlenmesi.....	32
3.7. Spektroskopik Çalışmalar	38
3.8. Voltametrik Çalışmalar.....	38
3.8.1. Kronoamperometrik çalışmalar.....	40
3.8.2. Ultra mikro platin elektrot ile doğrusal taramalı voltametri (LSV) çalışmaları	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	41
4.1. Spektroskopik Verilerin Değerlendirilmesi.....	41
4.1.1. Elementel analiz	41
4.1.2. Infrared analizi	42
4.1.3. Kütle spektroskopisi	43
4.1.4. ^1H NMR analizi.....	44
4.1.5. ^{13}C NMR analizi.....	45
4.1.6. UV analizi.....	46
4.2. Voltametrik Bulgular.....	48
4.2.1. Çözücü ve destek elektrolitin tespiti.....	48
4.2.2. Dönüşümlü voltametri (CV) sonuçları	48
4.2.3. Kronoamperometri (CA) sonuçları	63
4.2.4. Ultra mikro platin elektrot ile doğrusal taramalı voltametri (LSV) sonuçları	66
4.3. Dönüşümlü Voltametri Sonuçları İle Mekanizma Belirleme	70
4.4. Standart Hız Sabitinin (k_s) Hesaplanması	71
4. SONUÇ	75

	Sayfa
KAYNAKLAR	79
EKLER.....	82
EK-1. 1 Nolu bileşğin IR spektrumu	83
EK-2. 2 Nolu bileşğin IR spektrumu	83
EK-3. 3 Nolu bileşğin kütle spektrumu	84
EK-4. 1 Nolu bileşğin ^{13}C NMR spektrumu.....	85
EK-5. 3 Nolu bileşğin ^1H NMR spektrumu	86
ÖZGEÇMİŞ	87
DİZİN	88

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Formazanların sentezinde kullanılan maddeler	35
Çizelge 3.2. Sentezlenen formazanlar, kullanılan maddeler ve miktarları	36
Çizelge 3.3. Sentezlenen formazanların formülleri, molekül kütlesi, erime noktaları ve renkleri	37
Çizelge 4.1. Sentezlenen formazanların elementel analiz sonuçları	41
Çizelge 4.2. Sentezlenen formazanların IR analiz sonuçları	42
Çizelge 4.3. Sentezlenen formazanların kütle spektroskopisi analiz sonuçları	43
Çizelge 4.4. Sentezlenen formazanların ¹ H NMR analiz sonuçları.....	44
Çizelge 4.5. Sentezlenen formazanların ¹³ C NMR analiz sonuçları.....	45
Çizelge 4.6. Sentezlenen formazanların UV analiz sonuçları	46
Çizelge 4.7. 1,3,5-trifenil formazan(TFF) Pt disk elektrotta, DMSO ortamında tarama hızına bağlı CV voltamogramı	49
Çizelge 4.8. 1-(o-metoksifenil)-5-(2-hidrazinopiridil)-3-(p-metoksi)formazan (1Nolu) bileşiğin Pt disk elektrotta, DMSO ortamında tarama hızına bağlı CV voltamogramı	49
Çizelge 4.9. 1-(m-metoksifenil)-5-(2-hidrazinopiridil)-3-(p-metoksi)formazan(2Nolu) bileşiğin Pt disk elektrotta, DMSO ortamında tarama hızına bağlı CV voltamogramı	50
Çizelge 4.10.1-(p-metoksifenil)-5-(2-hidrazinopiridil)-3-(p-metoksi)formazan(3Nolu) bileşiğin Pt disk elektrotta, DMSO ortamında tarama hızına bağlı CV voltamogramı	50
Çizelge 4.11. Formazanların DMSO ortamında Pt disk elektrotta elde edilen CA sonuçları	63

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.12. Sentezlenen formazanların ($1,8 \times 10^{-4}$ M) ve ferrosenin ($1,8 \times 10^{-4}$ M) susuz ortamda ultramikro elektrotta elde edilen sınır akım değerleri ($v = 0.05$ V/s) (Çözücü:DMSO)	66
Çizelge 4.13. Sentezlenen formazanların TBA TFB iletkenlik artırıcı ve susuz ortamda (DMSO), ultramikro Pt disk elektrot ile hesaplanan mol başına aktarılan elektron sayısı	69
Çizelge 4.14. Formazanların indirgenme reaksiyonunun standart hız sabiti değerleri (k_s)	71
Çizelge 5.1. Sentezlenen formazanların Pt elektrot yüzeyindeki yükseltgenme potansiyelleri	76

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Elektrokimyasal tekniklerin genel sınıflandırılması	8
Şekil 2.2. Dönüşümlü voltametrde (CV) potansiyelin uygulanması	11
Şekil 2.3. CV ile elde edilen bir voltamogram.....	12
Şekil 2.4. pH=7 fosfat tamponunda ferrosen karboksillik asitin dönüşümlü voltamogramı.....	14
Şekil 2.5. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunun farklı tarama hızlarında alınan Dönüşümlü voltamogramlarının karşılaştırılması ($v = 0.13, 1.3, 4, 13 \text{ V/s}$) ..	16
Şekil 2.6. “EC” mekanizmasının gerçekleştiği bir proseste, pik akımlarının, tarama hızı ile değişimi ($v = 1, 2, 4, 6, 8, 10 \text{ V/s}$)	17
Şekil 2.7. “ECE” mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği ($v = 0.1; 0.5; 1.0; 2.0 \text{ V/s}$)	19
Şekil 2.8. CV’de ürünün kuvvetli adsorpsiyonu ile gözlenen ön pik	21
Şekil 2.9. CV’de reaktantın kuvvetli adsorpsiyonu ile gözlenen arka pik.....	22
Şekil 2.10. Kronoamperometri (CA) çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin zamanla değişimi.....	23
Şekil 3.1. Ferrosenin ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) CV voltamogramı (Elektrolit: DMSO da çözünmüş 0,1 M TBA TFB, Referans elektrot: $\text{Ag/Ag}^+ (\text{AgNO}_3)$	39
Şekil 4.1. 0,1 M TBA TFB destek elektrolitin (DMSO çözünmüş) 100 mV tarama hızında alınan CV voltamogramı	51
Şekil 4.2. <i>TFF’nin (1,3,5-trifenil formazan)</i> ($2 \times 10^{-5} \text{ M}$) farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları (Elektrolit ortam: DMSO çözünmüş 0,1 M TBA TFB çözeltisi, Referans elektrot: $\text{Ag/Ag}^+ (\text{AgNO}_3)$)	52

Şekil**Sayfa**

- Şekil 4.3. *1 Nolu* formazanın (1-(o-metoksifenil)-5-(2-hidrazinopiridil)-3-(p-metoksi)formazan) (2×10^{-5} M) farklı tarama alınan voltamogramları (Elektrolit ortam: DMSO çözünmüş 0,1 M TBA TFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3)) 52
- Şekil 4.4. 2×10^{-5} M *2 Nolu* formazanın (1-(m-metoksifenil)-5-(2-hidrazinopiridil)-3-(p-metoksi)formazan (2×10^{-5} M) farklı tarama alınan voltamogramları (Elektrolit ortam: DMSO çözünmüş 0,1 M TBA TFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3)) 53
- Şekil 4.5. 2×10^{-5} M *3 Nolu* formazanın (1-(p-metoksifenil)-5-(2-hidrazinopiridil)-3-(p-metoksi)formazan) (2×10^{-5} M) farklı tarama alınan voltamogramları (Elektrolit ortam: DMSO çözünmüş 0,1 M TBA TFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3)) 53
- Şekil 4.6. *TFF* ile *1 Nolu*, *2 Nolu* ve *3 Nolu* formazanların (2×10^{-5} M) 50 mV tarama hızında alınan CV voltamogramlarının karşılaştırılması (Elektrolit ortam: DMSO çözünmüş 0,1 M TBA TFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3)) 54
- Şekil 4.7. *TFF*’nin farklı derişimlerde (1×10^{-3} M- 2.5×10^{-4} M) CV voltamogramları (Elektrolit ortam: DMSO çözünmüş 0,1 M TBA TFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3), Tarama hızı:50 mV) 55
- Şekil 4.8. *1 Nolu* formazanın farklı derişimlerde (1×10^{-3} M- 2.5×10^{-4} M) CV voltamogramları (Elektrolit ortam: DMSO çözünmüş 0,1 M TBA TFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3), Tarama hızı:50 mV) 56
- Şekil 4.9. *2 Nolu* formazanın farklı derişimlerde (1×10^{-3} M- 2.5×10^{-4} M) CV voltamogramları (Elektrolit ortam: DMSO çözünmüş 0,1 M TBA TFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3), Tarama hızı:50 mV) 56

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. 3 Nolu formazanın farklı derişimlerde (1×10^{-3} M- 2.5×10^{-4} M) CV voltamogramları (Elektrolit ortam: DMSO çözünmüş 0,1 M TBA TFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3), Tarama hızı: 50 mV)	57
Şekil 4.11. TFF' nin (1×10^{-3} M) log i_p -log v değişimi	58
Şekil 4.12. 1 Nolu formazanın (1×10^{-3} M) log i_p -log v değişimi	58
Şekil 4.13. 2 Nolu formazanın (1×10^{-3} M) log i_p -log v değişimi.....	58
Şekil 4.14. 3 Nolu formazanın (1×10^{-3} M) log i_p -log v değişimi.....	58
Şekil 4.15. TFF'nin 0.05 mV ve 0.5 mV tarama hızlarında alınan CV voltamogramları (Elektrolit ortam: DMSO çözünmüş 0,1 M TBA TFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3))	59
Şekil 4.16. 1 Nolu formazanın 0.05 mV ve 0.5 mV tarama hızlarında alınan CV voltamogramları (Elektrolit ortam: DMSO çözünmüş 0,1 M TBA TFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3))	60
Şekil 4.17. 2 Nolu formazanın 0.05 mV ve 0.5 mV tarama hızlarında alınan CV voltamogramları (Elektrolit ortam: DMSO çözünmüş 0,1 M TBA TFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3))	60
Şekil 4.18. 3 Nolu formazanın 0.05 mV ve 0.5 mV tarama hızlarında alınan CV voltamogramları (Elektrolit ortam: DMSO çözünmüş 0,1 M TBA TFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3))	61
Şekil 4.19. TFF(1×10^{-3} M)ve 1 Nolu formazanın (1×10^{-3} M) CV voltamogramlarından elde edilen akım oranlarının (i_p^a/i_p^k)tarama hızıyla (v) değişimi.....	62
Şekil 4.20. 2-3 Nolu formazanların (1×10^{-3} M) CV voltamogramlarından elde edilen akım akım oranlarının (i_p^a/i_p^k)tarama hızıyla (v) değişimi	62
Şekil 4.21. Ferrosenin kronoamperometri (CA) voltamogramı(Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3))	64

Şekil	Sayfa
Şekil 4.22. <i>TFF</i> nin (1×10^{-3} M) akımın zamanla değişimini gösteren CA voltamogramı (Referans elektrot: Ag/Ag ⁺ (AgNO ₃))	65
Şekil 4.23. <i>1 Nolu</i> formazanın (1×10^{-3} M) akımın zamanla değişimini gösteren CA voltamogramı (Referans elektrot: Ag/Ag ⁺ (AgNO ₃))	66
Şekil 4.24. <i>2 Nolu</i> formazanın (1×10^{-3} M) akımın zamanla değişimini gösteren CA voltamogramı (Referans elektrot: Ag/Ag ⁺ (AgNO ₃))	66
Şekil 4.25. <i>3 Nolu</i> formazanın (1×10^{-3} M) akımın zamanla değişimini gösteren CA voltamogramı (Referans elektrot: Ag/Ag ⁺ (AgNO ₃))	67
Şekil 4.26. <i>TFF</i> 'nin ($1,8 \times 10^{-4}$ M) LSV voltamogramı (Elektrolit ortam: DMSO da çözülmüş 0.1 M TBA TFB, Referans elektrot: Ag/Ag ⁺ (AgNO ₃), Çalışma elektrotu: Ultra mikro platin disk elektrot, Tarama hızı: 5 mV/s).....	67
Şekil 4.27. <i>1 Nolu</i> formazanın ($1,8 \times 10^{-4}$ M) LSV voltamogramı (Elektrolit ortam: DMSO da çözülmüş 0.1 M TBA TFB, Referans elektrot: Ag/Ag ⁺ (AgNO ₃), Çalışma elektrotu: Ultra mikro platin disk elektrot, Tarama hızı: 5 mV/s).....	68
Şekil 4.28. <i>2 Nolu</i> formazanın ($1,8 \times 10^{-4}$ M) LSV voltamogramı (Elektrolit ortam: DMSO da çözülmüş 0.1 M TBA TFB, Referans elektrot: Ag/Ag ⁺ (AgNO ₃), Çalışma elektrotu: Ultra mikro platin disk elektrot, Tarama hızı: 5 mV/s).....	68
Şekil 4.29. <i>3 Nolu</i> formazanın ($1,8 \times 10^{-4}$ M) LSV voltamogramı (Elektrolit ortam: DMSO da çözülmüş 0.1 M TBA TFB, Referans elektrot: Ag/Ag ⁺ (AgNO ₃), Çalışma elektrotu: Ultra mikro platin disk elektrot, Tarama hızı: 5 mV/s).....	69
Şekil 4.30. <i>TFF</i> 'nin standart hız sabiti değerlerinin tarama hızı ile değişimi.....	72
Şekil 4.31. <i>1 Nolu</i> formazanın standart hız sabiti değerlerinin tarama hızı ile değişimi.....	72

Şekil	Sayfa
Şekil 4.32. 2 <i>Nolu</i> formazanın standart hız sabiti değerlerinin tarama hızı ile değişimi.....	73
Şekil 4.33. 3 <i>Nolu</i> formazanın standart hız sabiti değerlerinin tarama hızı ile değişimi.....	73

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. CHI 660 B Model Elektrokimyasal analiz cihazı, CHI 660 B Model potansiyostat cihazı, CHI 660 B Model döner disk cıva elektrodu.....	28
Resim 3.2. Üçlü elektrot sistemi- kullanılan elektrotlar.....	28
Resim 3.3. Karşıt elektrot, referans elektrot, CHI 102 platin 25 µm disk elektrot, CHI 108 ultra mikro disk elektrot	29
Resim 3.4. Elektrokimyasal çalışmaların yapıldığı hücre.....	29

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

A	Elektrodun yüzey alanı, cm ²
C	Ana çözeltideki depolarizer derişimi (mol/cm ³)
D	Difüzyon katsayısı, cm ² /s
E	Uygulanan potansiyel (V)
E^o	Standart potansiyel (V)
E_p	Pik potansiyeli, (V)
E_p^a	Anodik pik potansiyeli (V)
E_p^k	Katodik pik akımı (V)
E_b	Başlangıç potansiyeli (V)
E_{uy}	Uygulanan potansiyel (V)
en	Erime noktası
F	Faraday sabiti
i_d	Difüzyon akımı (A)
i_p	Pik akımı, (A)
i_{ss}	Ultramikro elektrotla elde edilen sınır akımı (A)
k_s	Elektrot reaksiyonunun standart hız sabiti (cm/s)
n	Aktarılan elektron sayısı
Q	Devreden geçen yük miktarı (C)
R	Regresyon katsayısı
s	Standart sapma, (İstatistik metot için)
S_{Cottrell}	Cottrell eşitliğine ait değişimin eğimi
T	Sıcaklık (K)
α	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
v	Tarama hızı (V/S), (mV/S)

Kısaltmalar**CA****CE****CV****DMSO****EC****ECE****LSV****TBATFB****TFF****UME****Açıklamalar**

Kronoamperometri

Kimyasal tepkime – elektrokimyasal tepkime

Dönüşümlü voltametri

Dimetilsülfoksit

Elektrokimyasal tepkime- kimyasal tepkime

Elektrokimyasal – kimyasal –elektrokimyasal tepkime

Doğrusal taramalı voltametri

Tetrabutilamonyum tetrafloroborat

1,3,5-trifenil formazan

Ultra mikro disk elektrot

1. GİRİŞ

Formazanlar $-N = N - C = N - NH -$ zincirini içeren bileşiklerdir. Bu güne kadar; farklı süstitütie gruplar içeren çok sayıda formazan bileşiği sentezlenmiştir. Formazanlarla yapı aydınlatma çalışmaları, metal kompleks oluşturma çalışmaları ve kullanımı ile ilgili çalışmalar literatürde yer almaktadır [1-3].

Altın, platin, paladyum, gümüş gibi soy metallerin, eser miktarlarını tayin etmede formazanlar ayıraç olarak kullanılmış, güvenilir ve kesin sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca fotoğrafçılıkta, mikroorganizmalar için toksik madde ve klinik laboratuvarlarda test ayırıcı olarak kullanılmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, eser element tayininde hassas olarak kullanıldığı bilinmektedir [4].

İlk Von Pechmann tarafından sentezlemesinden beri çeşitli formazanlar sentezlenmiş, yapısal özellikleri, birbirinin tautomeri olan formların özellikleri ve sentezlenen birçok formazanın fotokromik özellikleri açıklanmıştır [1,5-7]. Formazanlar, yapılarındaki konjuge π bağları nedeniyle renklidirler. Bu nedenle potansiyel boyar maddelerdir. Fakat boya sanayinde henüz hak ettiği yeri alamamıştır. Üstelik formazanların tıpta, eczacılıkta, ziraatte, biyokimyada ve boyar madde olarak kullanımı hemen hemen onun renkliliğine dayanmaktadır. Buna karşın renkliliği etkileyen, renge sebep olan yapı faktörleri, başka bir deyişle “süstitüentlerinin renkliliğe etkisi” henüz yeterince çalışılmamıştır. Renklilik absorpsiyon özelliğine bağlı olduğu için formazanların spektral özellikleri de önem kazanmış ve spektral özelliklerini araştıran çalışmalar gerçekleştirilmiştir [8,9].

Schiele, formazanların redoks potansiyelleri üzerinde çalışmış ve “tersinmez” olarak yükseltgenerek renksiz tetrazolyum tuzlarını oluşturduğunu saptamıştır. Bu tetrazolyum tuzları canlı dokuda bulunan enzimler tarafından renkli formazanlara indirgenerek canlı dokuda renk değişimine neden olurlar. Bu tepkimeler mikroorganizmaların canlılık testinde kullanılmasına imkân sağlar. Çeşitli canlı doku hücrelerindeki enzimlerin indirgemesiyle bu renklenmeyi sağlayan “tetrazolyum/formazan” sistemi “canlılığın test ayırıcı” olarak adlandırılmıştır [8,9].

Formazanların “canlılık test ayırıcı” olduğunun saptanması, bu bileşiklerin önemini artırmıştır. Bu konuda çeşitli doku kültürlerinde, kanserli hücre teşhisinde, kanserle mücadele de kullanılan ilaçların elenmesinde, hayvan spermelerinin canlılık oranlarının

saptanması gibi birçok tıbbi ve farmakolojik araştırmalarda formazanlar “test ayıracı” olarak başarıyla kullanılmış olup, olumlu sonuçlar alınmıştır [10-12].

Son yıllardaki formazanlarla ilgili araştırmalar, formazanların antimikrobiyal etkileri üzerinde yoğunlaşmaktadır. Formazanların, *Escherichia coli* ve *Salmonella* tipi olan iki farklı patolojik bakteri ile üç farklı mantar türü (*Aspergillus niger*, *Penicilium species* ve *Candida albicans*) üzerine hücre dışındaki antimikrobiyal etkileri incelenmiş ve bu bileşiklerin aktiviteleri ılımlı olarak değerlendirilmiştir [13]. Ayrıca sentezlenen 1,3,5-sübsitütie fenil formazanların bazı mikroorganizmalara (*Staphylococcus aureus*, *S. Epidermidis*, *S. Saprophyticus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*) karşı antimikrobiyal etkileri tespit edilmiştir. Yapılan bir çalışmada *Candida kefiri*, *C. tropicalis*, *Cryptococcus neoformans* ve *Saccharomyces cerevisiae* mikroorganizmalara karşı formazanların çok aktif antimikrobiyal etki gösterdikleri gözlenmiştir [14].

Canlı dokularda, enzimler tarafından renksiz tetrazolyum tuzlarının renkli formazanlara indirgenmesi ile gerçekleşen olaylar, formazanların elektrokimyasal tepkime mekanizmalarına ilgiyi artırmıştır. Literatürdeki elektrokimyasal çalışmaların bazıları tetrazolyum tuzlarının indirgenme mekanizmaları ile ilgili olup, bazıları da formazanların yükseltgenmesi ile ilgilidir [15-18]. Sübsitütie formazanların spektral ve elektrokimyasal davranışları üzerinde yapılan bazı çalışmalarda 1 elektron 1 proton transferi -0.40 V gerçekleşirken, 1 elektron transferinin -0.20 V (Ag/AgCl) de gerçekleştiği ortaya konulmuştur [19-21,5].

Tıp alanında oldukça geniş bir kullanım alanına da sahip olan formazan-tetrazolyum tuzları sistemi ile ilgili elektrokimyasal çalışmaların yanı sıra Crown formazanların sentezleri de gündeme gelmiştir [22-24]. Bu formazanlar yapılarındaki şelat nedeniyle iyon seçici elektrot olarak kullanılabilir. Örneğin psikolojik rahatsızlığı olan hastalara tedavi amaçla verilen lityumlu ilacın kandaki düzeyinin belli sınırlar (0.5-25 mM) aralığında olmaması halinde (5mM) öldürücü etkisi vardır. Bu nedenle kandaki Li oranı rutin kontrollerle saptanır [25-26]. Bu saptama için kullanılan başka analiz yöntemler olsada crown formazanlarla hazırlanan iyon seçici elektrotlar kullanarak ön işlemleri en az olan analizleri yapmak mümkündür [25-26]. Son yıllarda yapılan çalışmalardan birisi de tetrazolyum tuzları ve trifenilformazan merkezli bazı bileşiklerin enzimatik reaksiyonları

ile dönüşümlerini, bu moleküllerin dipol momentleri, polarize olma yeteneklerini yarı deneysel olarak simülasyonlarla kıyaslamalarıdır [27].

Formazanlara bağlı $-\text{CH}_3$ ve $-\text{OCH}_3$ gibi farklı grupların, (-o,-m,-p) gibi farklı konumlarının elektrokimyasal davranışlarına etkisi literatürde dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri(CA) ve ultra mikro elektrot ile lineer taramalı voltametri gibi çeşitli elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir. Bu bilgiler ışığında da çeşitli mekanizmalar önerilmiştir [28].

Sadler ve Bard, yaptıkları bir çalışmada, bir seri aromatik azo bileşiklerinin, DMF ortamında, TBAP destek elektroliti varlığında, asılı civa damla elektrodu ve düzlemsel platin disk elektrot kullanarak elektrokimyasal davranışlarını incelemişler ve bu bileşiklerin iki basamakta, birer elektron alarak indirgendiğini tespit etmişlerdir [29].

Umemoto, 2,3,5-trifeniltetrazolyum klorür ve 1,3,5-trifenilformazanın indirgenme mekanizmasını, elektrokimyasal, ESR ve spektrofotometrik metotlarla incelemiştir. Çözücü olarak susuz DMSO, destek elektroliti olarak TEAP (tetraetilamonyum perklorat) ve çalışma elektrodu olarak Pt elektrodun kullanıldığı bu çalışmada, 2,3,5-trifeniltetrazolyum iyonunun elektrot yüzeyinde, önce bir elektron alarak tetrazolinil radikaline, daha sonra bu radikaline de yine bir elektronluk indirgenmeyle formazan anyonuna dönüştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca, trifenilformazanın da bir elektronluk bir indirgenmeyle aynı anyona dönüştüğü görülmüştür. Ortama proton verici bir türün ilâvesiyle, elektrokimyasal olarak oluşan formazan anyonunun yeniden formazana dönüştüğü belirtilmiştir [30].

Abou-Elenien vd, 3-süstitüe-1,5-difenilformazanları susuz ortamda, voltametrik tekniklerle incelemiş ve bu bileşiklerin, tek basamakta, tersinmez olarak, iki elektron alarak tetrazol katyonuna dönüştüklerini tespit etmişlerdir [31].

Umemoto, yaptığı başka bir çalışmada, ditetrazolyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenme mekanizmalarını incelemiş ve bunun sonucunda ditetrazolyum tuzlarının hem mono formazanlara hem de diformazanlara dönüştüğünü tespit etmiştir [15].

Abou-Elenien, yaptığı başka bir çalışmada, bazı süstitüe formazanların elektrokimyasal davranışlarını sulu ortamda incelemiştir. Yapılan bu çalışmada, formazan bileşiklerinin,

tek basamakta, iki elektrona karşılık elektrokimyasal bir yükseltgenme ve bunu takiben deprotonasyon reaksiyonu ile tetrazol katyonuna dönüştüğü tespit edilmiştir [16].

Formazanlar genel olarak ağır metallerle koyu ve suda az çözünen kompleksler oluşturmaktadır. Formazan iskeletinden görüldüğü gibi, 1,3,5 – konumlarına alifatik veya aromatik, organik substitüentler bağlayarak sınırsız sayıda formazan bileşiği sentezleyebilmek mümkündür. Belki de yeni bulunan bu bileşiklerden bazıları canlılık testleri için daha yararlı olabilecektir. Bu düşüncelerle yeni formazanlar sentezleme ve özelliklerinin araştırılması büyük önem kazanmaktadır.

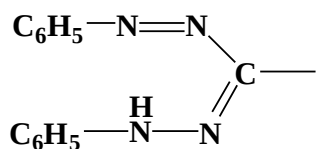
Bu çalışmanın birinci amacı canlılık testinde kullanılabilecek daha az toksik etkiye sahip formazanlar sentezlemek ve yapılarını spektroskopik tekniklerle aydınlatmak; ikinci amacı ise sentezlenen formazanların elektrokimyasal davranışlarını incelemektir. Bu maksatla formazanların sentezi için takip edilen işlem basamakları Tezcan tarafından önerilen yöntemle paralel olarak yürütülmüştür [32,33].

Çalışmamızda 1,3,5-trifenil formazan (TFF); 1-(o-metoksifenil)-5-(2-hidrazinopiridil)-3-(p-metoksi)formazan (*1nolu*); 1-(m-metoksifenil)-5-(2-hidrazinopiridil)-3-(p-metoksi)formazan (*2nolu*); 1-(p-metoksifenil)-5-(2-hidrazinopiridil)-3-(p-metoksi)formazan (*3nolu*) bileşikleri sentezlenmiş, sentezlenen bileşiklerin UV, IR, ¹³C NMR, ¹H NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopisi ile spektrometrik çalışmaları yapılmış, ardından elektrokimyasal davranışları susuz ortamda (0,1 M tetrabütülamonyum tetrafenilborat (TBA-TFB)ın dimetilsülfoksit (DMSO) teki çözeltisinde) Platin (Pt) elektrot kullanarak dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve doğrusal taramalı voltametri (LSV) ile belirlenmiştir.

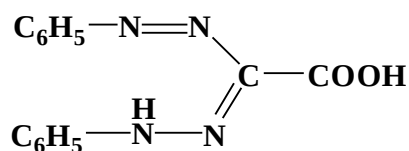
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Formazanlar

–N = N – C = N –NH – zincirini içeren Formazanların ilk tanımlanmasında “formazil” kelimesi kullanılmıştır [4,34]. Ancak Mitchell’in de kullandığı bu adlandırma, sübstitüefenil gruplarının yerine başka grupların geçmesi veya yerlerinin değişmesi durumunda yetersiz kalmıştır [35]. Bundan dolayı sonraki yıllarda bu tip bileşikler “azo bileşiklerinin fenilhidrazon türevleri” olarak adlandırılmış ancak, formazanların tautomerize olması ve buna bağlı olarak azo çift bağının yerinin sabit olmayışı nedeniyle bu adlandırma biçimi yeterli olmamıştır

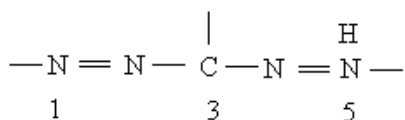


Formazil



Formazil karboksili asit

Son olarak Nineham, formazan iskeletini temel alarak 1,3,5 – konumlarına bağlanan sübstitüentlerin (grupların) adlarını sırası ile belirtip, “formazan” kelimesini ekleyerek adlandırmıştır [10].

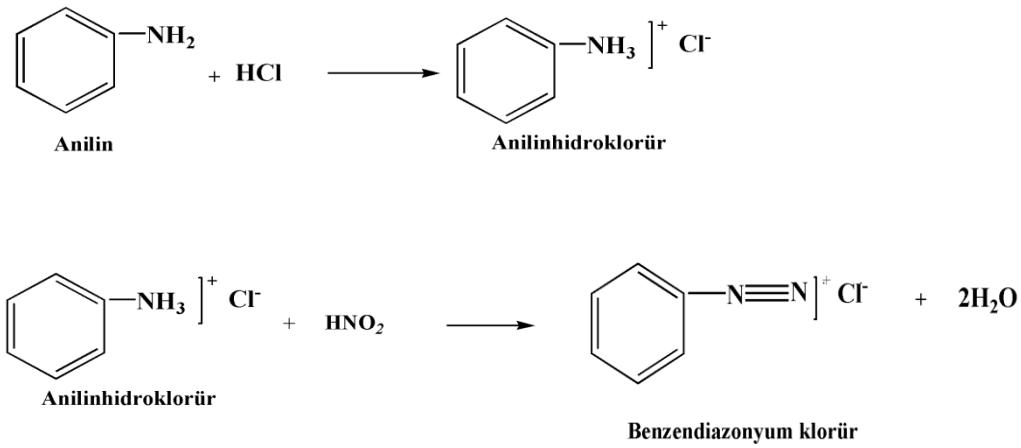


Formazanlar, renkleri turuncu-kırmızı-erguvan arasında değişen koyu renkli bileşiklerdir. Formazanlar yapılarındaki -NH protonları, pi bağlarının etkisiyle zayıf asit, öte yandan -NR gruplarının azotu ise zayıf bazik karakter taşırlar. Yapıdaki pi (π) elektronlarının rezonans yapılarının varlığı, asidik ve bazik karakteri teşvik eder.

2.2. Formazanların Sentezi

Formazanların sentezi için en yaygın şekilde kullanılan yöntem, bazik ortamda diazonyum tuzlarının hidrazonlar ile kenetlenmeleridir. Nineham, aril veya hetaril diazonyum tuzlarını çeşitli hidrazonlarla kenetleyerek, formazanları sentezlemiştir [10].

Diazolama işlemi genellikle 0°C de ve mineral asitli ortamda, amin çözeltisinin sodyum nitrit (NaNO₂) ile reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Bu sentezleme reaksiyonuna ait denklem aşağıdaki gibi verilebilir:



Diazolama sırasında ve bitiminde çözeltinin pH değeri 2 civarında olmalıdır. Bu durum aşağıdaki nedenlerden dolayı gereklidir:

1. Yüksek pH değerlerinde amonyum iyonu ile amin arasındaki denge amin lehine değişir. Bu nedenle amin bileşiği, özellikle karboksil ve sülfö grupları içermiyorsa, suda daha az çözünür.
2. Hidronyumun derişimi düşük olduğu zaman, oluşan diazonyum bileşiği henüz reaksiyona girmemiş olan amin bileşiği ile diazoamino bileşiğini oluşturmaktadır. Ayrıca ortamdaki sodyum nitritin fazlası kullanılmamalıdır. Çünkü nitritin aşırısı diazonyum tuzunun kararlığı üzerine olumsuz etki yapar.

Nitröz asidinin düşük sıcaklıkta çözünürlüğünün daha fazla olması nedeniyle ve mineral asitli ortamlarda zehirli azot oksitleri açığa çıkma olasılığının, düşük sıcaklıklarda daha az olması nedeniyle diazolama işlemi 0°C veya daha düşük sıcaklıklarda yapılmaktadır. Ayrıca, bu sıcaklıklarda diazonyum bileşikleri daha kararlıdır [36]. Formazanlar geniş bir kullanım alanına sahip olmaları, sentezleri ile ilgili farklı çalışmaları da beraberinde

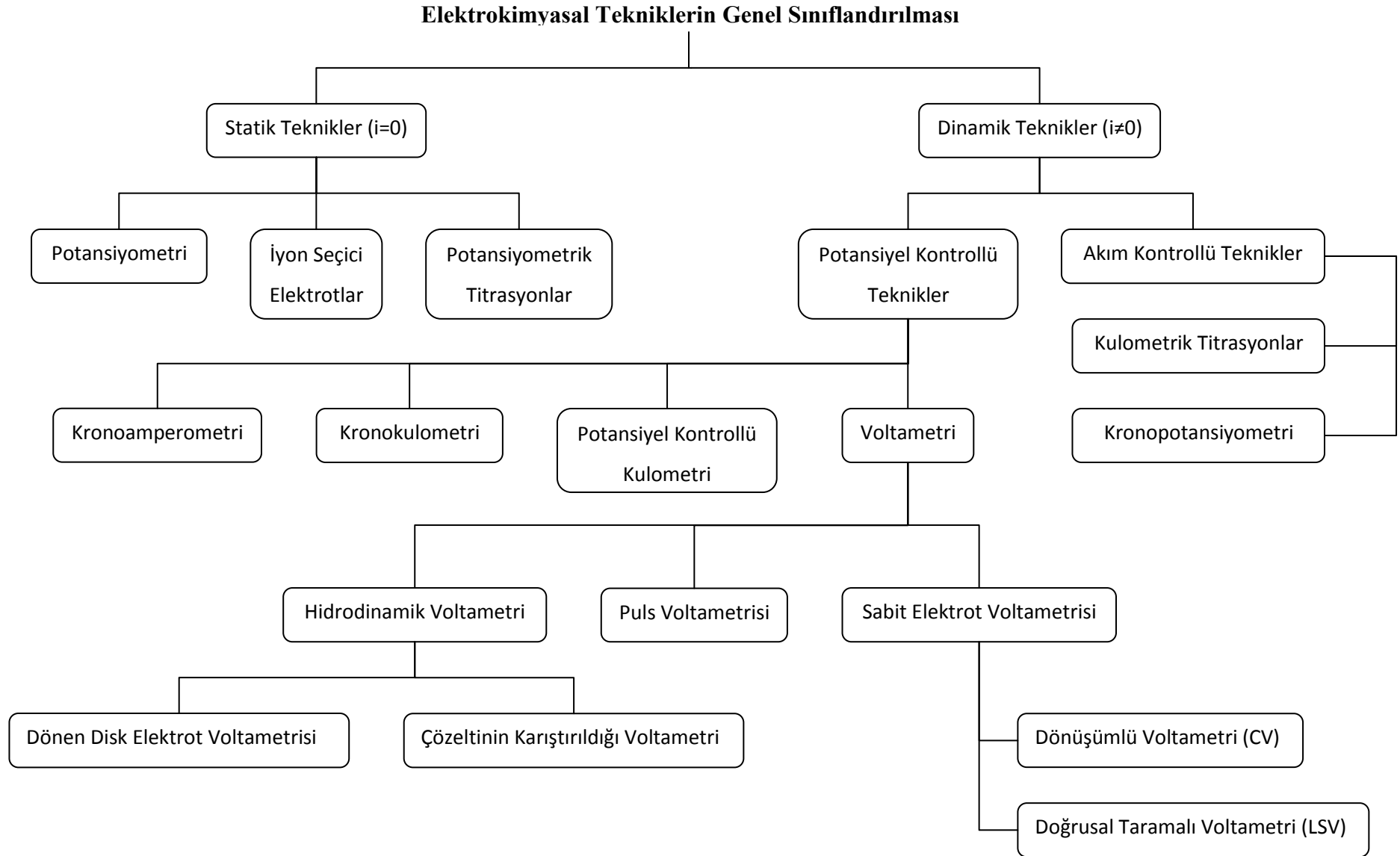
getirmektedir. Katritzky, trifenilformazanı yüksek verimle elde edebilmek için, arildiazonyum tuzları ile arilaldehit arilhidrazonların kenetlenmesinde faz transfer katalizörü kullanmışlardır [37]. Abbas, bis azonyum tuzları ile siyanoasetik asidi kenetleyerek taç yapılı makrosiklik siyano formazanları sentezlemiştir [38].

Formazanların en önemli özelliklerinden birisi de metallerle kompleks oluşturmalarıdır. Hunter ve Roberts, Cu (bakır), Ni (Nikel) ve Co (Kobalt) un asetat tuzları ile trifenilformazanın metal komplekslerini sentezlemiştir ve bu komplekslerde metal:ligand oranının 1/2 ve bazı formazanların Cu(II) komplekslerini hazırlama girişimlerinde, kompleks yapılarının da düzlemsel olduğunu göstermişlerdir [33,38].

2.3. Elektroanalitik Yöntemler

Elektrokimya, elektriksel ve kimyasal etkilerin birbiri arasındaki ilişkileriyle ilgilenen kimyanın en önemli dallarındandır. Elektrokimyanın büyük kısmı, bir elektrik akımının çözelti sisteminden geçmesinin neden olduğu kimyasal değişikliklerin araştırılmasıyla ve bu kimyasal reaksiyonlar sonucu elektrik enerjisinin üretilmesiyle ilgilenmektedir.

Elektroanalitik tekniklerde elektrot ile çözelti sistemine elektriksel bir etki yapılarak sistemin bu etkiye karşılık verdiği cevap ölçülür. Bu cevap sistemin genel özelliklerini belirlediği gibi, genellikle akım, potansiyel ve zaman parametreleri aynı zamanda elektrokimyasal tekniğin adını da belirleyen faktörlerdir. Örneğin; voltametri, kronokulometri, kronoamperometri gibi adlandırmalarda olduğu gibi potansiyel-akım, zaman-yük ve zaman-akım parametrelerinden yola çıkılarak, tekniğin genel adı oluşturulmuştur. Potansiyel veya akımın kontrol edildiği teknikler daha yaygın olarak kullanılmaktadır [39]. Elektrokimyasal tekniklerin genel sınıflandırılması Şekil 2.1.de gösterilmiştir. (Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A [35,40,41])



Şekil 2.1. Elektrokimyasal tekniklerin genel sınıflandırılması

Elektriksel ölçümlerin analitik amaçlarla kullanımı, çevresel, endüstriyel kalite kontrol ve biyomedikal analizler başta olmak üzere çok yaygın uygulama alanına sahiptir. Kimyasal ölçümlerin çoğu homojen çözeltilerde yapılırken, elektrokimyasal çalışmalar elektrot-çözelti ara yüzeyinde gerçekleştirilmektedir. Elektroanalitik yöntemler, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki uygulanarak akım, potansiyel ve yük gibi elektriksel niceliklerin ölçümüne dayanır [42].

Elektrot reaksiyonlarının temel prensiplerinin ve elektrot-çözelti ara yüzeyindeki elektriksel özelliklerin anlaşılması için pek çok elektrokimyasal yöntem geliştirilmiştir. Örneğin; voltametri, kronoamperometri, dönüşümlü voltametri, kronokulometri, diferansiyel puls voltametrisi elektrokimyasal yöntemlerin birkaçıdır.

Susuz çözeltilerin polarografi ve voltametri ile çalışılması 1950’li yılların sonunda popüler olmuştur. Bugün her ikisi de kimyanın pek çok alanında önemli rol oynamaktadır. Suda çözünmeyen veya karasız olan pek çok madde, susuz çözücülerde çözünebilmekte veya kararlı halde kalabilmektedir. Ölçümlerin yapıldığı potansiyel aralıkları ve sıcaklıklar sudakinden daha geniştir. Ayrıca susuz çözeltilerde polarografi ve voltametri, iyon solvasyonu, anorganik ve organik türlerin elektronik özellikleri, elektrotlarda kararsız reaksiyon ürünlerinin veya ara ürünlerin reaktifleri gibi çeşitli temel problemlerin araştırılmasında oldukça kullanışlıdır. Her iki yöntem de, akım- potansiyel eğrilerinin elde edilmesi yönünden aynıdır. IUPAC önerilerine göre, polarografi terimi çalışma elektrot yüzeyi periyodik olarak ya da sürekli yenilenen, damlayan ya da akan cıva elektrot olduğu zaman kullanılır. İndikatör elektrot, cıva dışında başka elektrotlar olduğu zaman, voltametri terimi kullanılmaktadır [2].

Voltametrde, çalışma elektrotunun potansiyeli zamanla değiştirilirken akım ölçülür. Elektroda, zamanın bir fonksiyonu olarak farklı potansiyellerin uygulanmasıyla oluşan farklı şekillerde potansiyel-zaman fonksiyonlarına *uyarma sinyali* denir. Voltametri de ve diğer kimyasal sistemlerin incelenmesinde uygulanan çeşitli elektrokimyasal yöntemlerden bu tez çalışmasında bahsedilmektedir.

2.3.1. Voltametrik metotlar

Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalananarak, analit

hakkında bilgi edinilen, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır [43,44].

Potansiyeli sabit olan elektrot, referans elektrot olarak adlandırılırken, potansiyeli değişen elektrot, indikatör elektrot veya çalışma elektrotu adını alır. Voltametrde çok çeşitli tür ve şekilde indikatör elektrotlar kullanılır. Bunlar cıva, platin, altın, camsi karbon vb. elektrotlardır. Bu çalışmada platin disk elektrot kullanılmıştır.

Yukarıda verilen tablodan da anlaşılacağı üzere aslı duran cıva damlası ya da katı elektrot kullanıldığı takdirde yöntem sabit elektrot voltametrisi adını alır. Dönüşümlü voltametri (CV) metodunda asılı duran cıva elektrodu veya katı elektroda uygulanan potansiyel kontrol edilir ve hücreden küçük bir akım geçer. Bu nedenle dönüşümlü voltametri tekniğine potansiyel kontrollü sabit elektrot voltametrisi de denir. Kronopotansiyometride ise; akım kontrol edildiğinden yöntem, akım kontrollü elektroanalitik metotlar grubuna girmektedir.

Elektroanalitik metotlar kullanılan çalışma elektrotunun yüzey alanına göre; mikro elektroliz ve makro elektroliz olarak ikiye ayrılır. Çok küçük yüzeyli elektrotlarla yapılan analizler mikro elektroliz, büyük yüzeyli elektrotlarla yapılan analizler ise; makro elektroliz adını alır. Çözelti derişimlerinde çok küçük değişimlerde derişimin hemen hemen hiç değişmediği kabul edilir ve analiz mikro elektrotlarla gerçekleştirilir. Örneğin; polarografide çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrotu kullanılır ve çok küçük yüzeye sahip olduğundan bu elektrot mikro elektrot olarak değerlendirilir. Mikro elektrot yüzeyinde gerçekleşen madde miktarındaki değişiklik çok az miktar da olduğundan deneyin aynı çözelti ile tekrarlanabilirliği de artmaktadır.

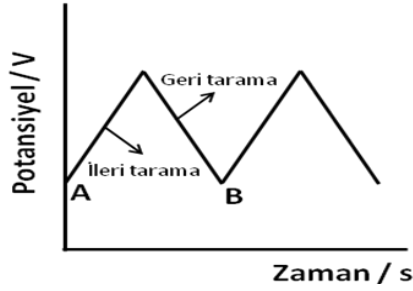
Makro elektrolizlerde ise; analiz edilecek maddenin hemen hemen tamamı tüketilerek başka bir bileşiğe dönüştürüldüğünden, elektro gravimetri ve kulometri örnek verilebilir. Son yıllarda diğer bir elektrot çeşidi olarak disk şeklinde olan elektrot yarıçapları oldukça küçük (10^{-5} cm civarında) ultra mikro elektrotlar da geliştirilmiştir.

2.3.2. Dönüşümlü voltametri (CV)

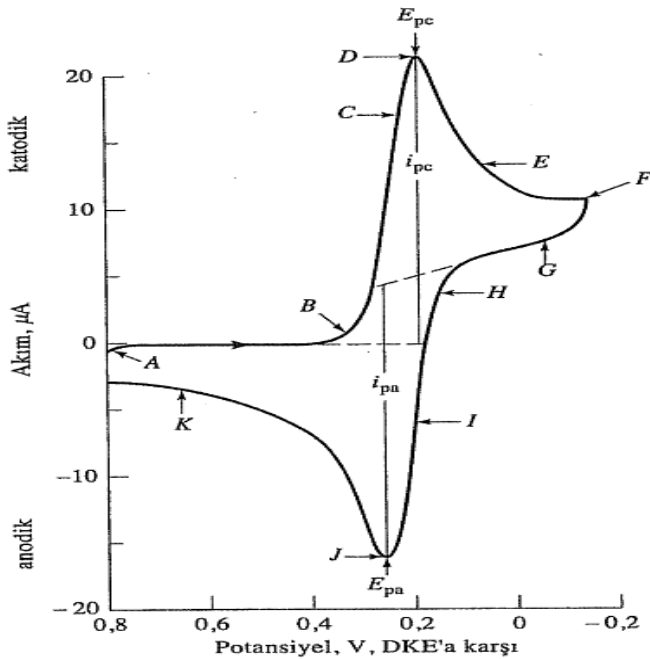
Dönüşümlü voltametri, çözelti-elektrot ara yüzeyindeki elektroaktif türlerin incelenmesi ve meydana gelen elektrokimyasal tepkimeler hakkında bilgi edinmek için en yaygın kullanılan voltametrik yöntemlerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yöntemde,

belirli bir başlangıç potansiyelinden sabit bir hızla belirli bir potansiyel değerine doğrusal olarak tarama yapılır. Daha sonra tarama yönü ters çevrilerek başlangıç potansiyeline doğru tekrar doğrusal olarak taranır ve bu potansiyel aralıklarında oluşan akımlar ölçülür. Oluşan akımın, potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrilerine voltamogram, yönteme ise Dönüşümlü Voltametri (CV) denir [45,46].

Bu yöntemde, potansiyel üçgensel potansiyel döngüsü verecek şekilde ileri ve geri tarama yapılırken akımda meydana gelen değişiklik ölçülür (Şekil 2.2). Potansiyel taramasının tek yönlü tarandığı yöntemin ismi Doğrusal taramalı voltametri (LSV) adını alır. CV’de her iki yöndeki tarama hızı aynıdır. Tarama yönü pozitif veya negatif olabilir [28].



Şekil 2.2. Dönüşümlü voltametri potansiyelin uygulanması



Şekil 2.3. CV ile elde edilen bir voltamogram

Şekil 2.3'deki yükseltgenen ve indirgenen türün bulunduğu voltamogramda A noktasından F noktasına kadar gittikçe artan katodik yönde potansiyel uygulanmıştır ve ortamdaki tür B noktası itibariyle indirgenmeye başlamıştır. B'den D'ye doğru gidildiğinde ortamdaki türün derişimi yüzeyde azalmaya başlar ve akımda hızlı bir artış meydana gelir. D noktası ortamdaki türün büyük çoğunluğunun indirgendiği, pik akımının maksimum olduğu noktadır.

Potansiyelin artması ile D noktasından itibaren ortamdaki tür artık yüzeyden uzaklaşır ve akımda F'ye kadar bir azalma görülür. Potansiyel ters çevrildiğinde, FH bölgesinde ortamdaki indirgenebilen türlerin indirgenmesi hala devam eder. İndirgenmiş türün derişiminin az olması sebebiyle akım azalır (F-H bölgesi) ve bir süre sonra pozitif yönlü potansiyel artışı ile birlikte artık ortamda indirgenme olmayacağı için akım sıfır olur.

H noktasından itibaren ortamdaki indirgenmiş tür yükseltgenmeye başlar ve akım yeniden hızlı bir şekilde artar. J noktasında tekrar pik akımı max olur ve potansiyel artışı ile birlikte yükseltgenmiş tür yüzeyden uzaklaşır ve akım sıfıra gider. (K noktası) Şekil 2.2'de gösterilen voltamogramda E_{pc} , katodik pik potansiyelini E_{pa} , anodik pik potansiyelini $\dot{I}_{pc}$, katodik pik akımını $\dot{I}_{pa}$, anodik pik akımını ifade etmektedir. Dönüşümlü voltametri, sulu ve susuz çözeltilerdeki elektrokimyasal çalışmalarda sıklıkla tercih edilmektedir. CV'de tarama hızlarının değiştirilmesi ile gerçekleşen reaksiyonun adsorpsiyon veya difüzyon kontrollü olduğu, aktarılan elektron sayısı, sistemin tersinir olup olmadığı ve elektron aktarım basamağı öncesinde veya sonrasında kimyasal tepkimenin gerçekleşip gerçekleşmediği belirlenebilir. Bunun yanı sıra çok hızlı bir şekilde elektroaktif türlerin redoks potansiyelleri de belirlenebilmektedir [37]. CV'de elektrokimyasal tepkimenin elektrot yüzeyindeki davranışına göre tersinir, tersinmez ya da yarı tersinir olmak üzere üçe ayrılmaktadır.

Tersinir sistemler

Tersinir sistemlerde, ortamdaki türün potansiyele bağlı olarak yüzeyde indirgenmesi ve yükseltgenmesi sonucu oluşan akım grafiğinden yararlanılır. Bu sistemlerde kütle aktarımının yalnızca difüzyon kontrollü olduğu kabul edildiğinde (CV'de olayın difüzyon kontrollü olması istenir) ortamdaki türler için Fick Yasaları geçerlidir. Bu durumda pik akım ($\dot{I}_p$), Randles-Sevcik eşitliği ile verilir (Eşitlik 2.1):

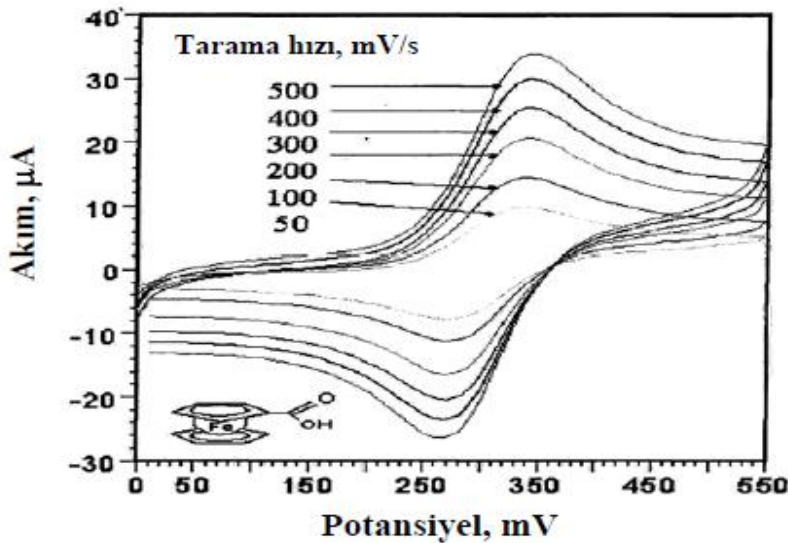
$$\dot{I}_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{Eş.2.1})$$

Eşitlikte n , aktarılan elektron sayısı; A , elektodun yüzey alanı (cm^2); C_0 elektroaktif türün başlangıç derişimi; D , difüzyon katsayısı (cm^2/s) ve v , tarama hızıdır. (V/s) Fick yasalarından türetilen Randles-Sevcik eşitliğinin en önemli göstergelerinden biri, pik akımının tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak değişim göstermesidir. Bir dönüşümlü voltamogram, aşağıdaki parametreleri sağlıyorsa tersinir demektir [42].

Tersinirlik kriterleri şu şekilde sıralanabilir;

1. $E_{pk} - E_{pa} = 59/n$ mV veya $E_{pk} - E_{pa}/2 = 59/n$ mV'tur.
2. E_p , tarama hızı ile değişmez.
3. $\dot{I}_{pa} / \dot{I}_{pk} = 1$ 'dir ve bu oran tarama hızıyla değişmez
4. $\dot{I}_p / v^{1/2}$, tarama hızıyla değişmez.
5. Dalga şekli tarama hızıyla değişmez.

Bir sistemin tersinir olması için tersinirlik kriterlerinin hepsinin geçerli olması gereklidir. Şekil 2.4 de tersinir bir sistem olan ferrosen karboksillik asitin davranışını gösterilmektedir. Bu voltamogramdan da anlaşılacağı üzere tarama hızı artıkça pik akımının arttığı ancak pik potansiyelinin değişmediği görülmektedir [47,53].



Şekil 2.4. pH=7 fosfat tamponunda ferrosen karboksillik asitin dönüşümlü voltamogramı(Çekirdek 2005)

Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyük olduğundan dolayı elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerli olup, eşitlik 2.2 de gösterilmiştir.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]} \quad (\text{Eş.2.2})$$

Yarı-tersinir sistemler

Elektron transferinin yavaş olduğu bu sistemlerde, pik boyutları tersinir sistemdekine oranla daha azdır ve pikler birbirinden oldukça ayrıdır. Tersinir sistemlerde pik potansiyelleri tarama hızından bağımsızken, yarı-tersinir sistemlerde tarama hızı pik potansiyellerini değiştirir. Yarı-tersinir sistemlerde pik akımı eşitlik 2.3'den hesaplanır [42].

$$\dot{I}_p = (2,99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} A C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{Eş.2.3})$$

Eşitlikteki α , transfer katsayısı ve n_a ise yük-transfer basamağındaki elektron sayısıdır. Tersinir sistemlere göre daha düşük pik yüksekliğinin elde edilmesi α (transfer katsayısı) dan kaynaklanmaktadır. $\alpha = 0.5$ olduğunda, tersinir pik akımının tersinmez pik akımına oranı 1.27'dir.

Yarı-tersinir sistemlerde standart hız sabiti $10^{-1} > k^0 > 10^{-5}$ cm/s aralığındadır ve akım hem yük transferi hem de kütle aktarımı ile kontrol edilmektedir. Dönüşümlü voltamogramın şekli, $k^0/\sqrt{\alpha\pi D}$ 'nin bir fonksiyonu olarak karşımıza çıkmaktadır. ($\alpha = nFv / RT$). $k^0 / \sqrt{\alpha D}$ arttıkça, sistem tersinirliğe yaklaşır. $k^0 / \sqrt{\alpha\pi D}$ 'nin, yüksek tarama hızlarındaki küçük değerleri için sistem tersinmez davranış sergiler. Tersinir sistemlerde olduğu gibi bir reaksiyonun yarı-tersinir olup olmadığının belirlenmesi için CV çalışmalarından yararlanılır ve sistemin yarı-tersinir olduğu aşağıdaki kriterler dikkate alınarak belirlenir [43,42-46].

Yarı-tersinirlik kriterleri;

1. $\dot{I}_p / v^{1/2}$ tarama hızına kısmen bağlıdır.
2. $\dot{I}_{pa} / \dot{I}_{pk} = 0.5$ 'tir. ($\alpha = 0.5$ ise)

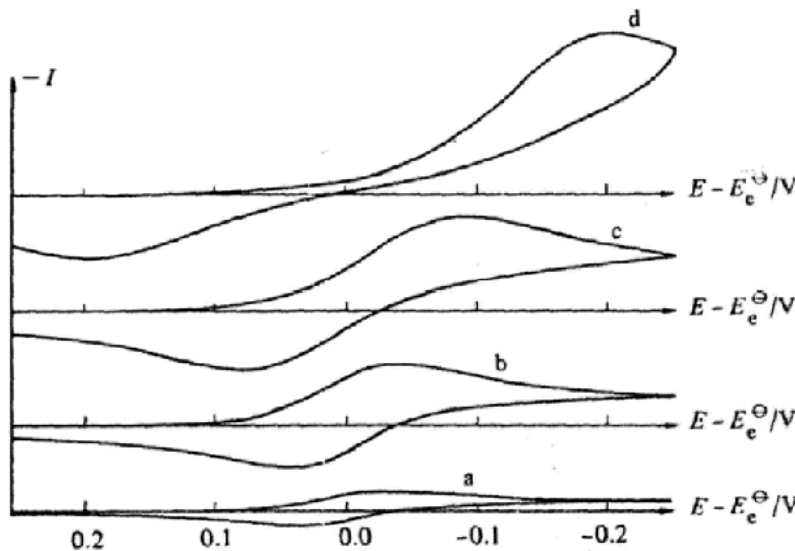
3. E_{pk} , tarama hızı ile değişir. Bu değişim tarama hızının artmasıyla genellikle negatif değerlere doğru kayar.
4. $E_{pk}-E_{pa}$ farkı düşük tarama hızlarında $59/n$ 'e yaklaşır. Fakat yüksek tarama hızlarında bu değerden daha büyüktür ve tarama hızı ile artar.
5. Tarama hızı arttıkça pikte genişleme olmaktadır.

Tersinmez Sistemler

Sistem eğer tersinmez ise, voltamogramda anodik pik akımı gözlenmemektedir. Tersinmez sistemler için, Fick yasalarından türetilen pik akımı Eşitlik 2.4 de gösterilmiştir.

$$I_p = (2,99 \times 10^5) \alpha^{1/2} AC_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (Eş.2.4)$$

Tersinmez sistemlerde, elektron aktarım hızı yeterince büyük olmadığı için Nernst eşitliği geçersizdir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Düşük tarama hızlarında elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından fazla olduğundan sistem tersinir gibi görünebilir fakat tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyelleri birbirinden uzaklaşır. (Şekil 2.5.) Bu da sistemin tersinmez olduğunu gösteren önemli parametrelerden biridir. Tersinmez bir sistem için aşağıdaki kriterler dikkate alınır.



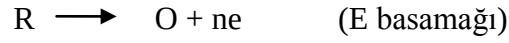
Şekil 2.5. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunun farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarının karşılaştırılması ($V=0,13; 1,3; 4; 13$ V/s) (Çekirdek 2005)

Tersinmezlik kriterleri;[36-43]

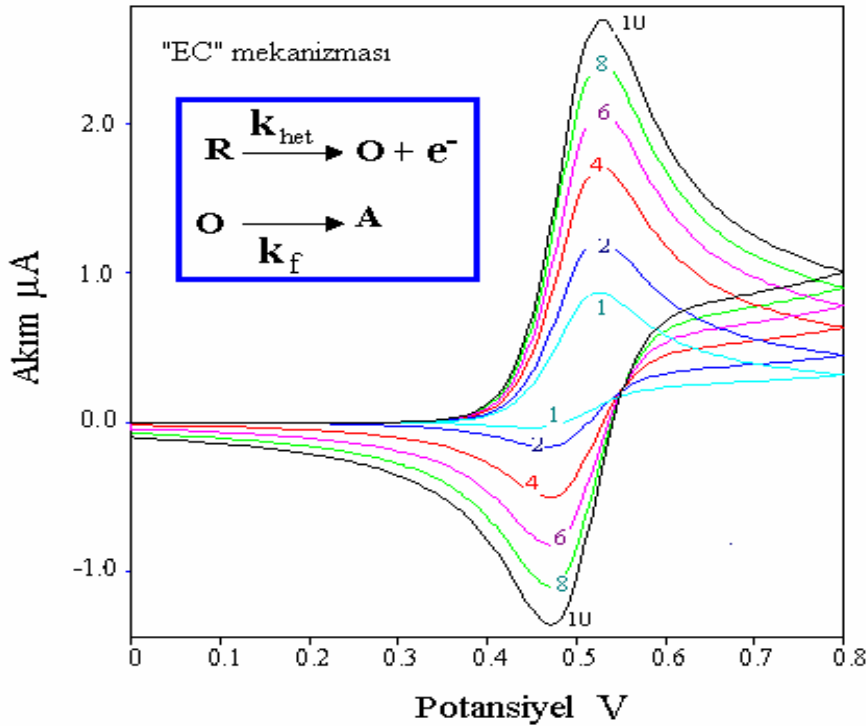
1. $\dot{I}_p / v^{1/2}$ tarama hızına bağlı değildir.
2. $\dot{I}_{pa} / \dot{I}_{pk} < 1$ 'dir.
3. E_{pk} , tarama hızı ile değişir. Bu değişim genellikle tarama hızının artmasıyla negatif yönlüdür.
4. $E_{pk}-E_{pa}$ farkı tarama hızına bağlıdır. Tarama hızı arttıkça bu fark artar.

EC mekanizması

“EC” mekanizması, adından da anlaşıldığı gibi, elektron aktarım basamağından sonra, bir kimyasal olayın gerçekleştiği proseslerdir. Olayın aşağıdaki şekilde genelleştirildiği düşünülürse;



İlk E basamağında, indirgenmiş tür olan “R” elektrot yüzeyinde “O” türüne yükseltgenir. Elektrokimyasal basamağın ürünü olan “O” türü kararsızdır ve elektrokimyasal basamağı takiben başka bir “O” türüyle, komşu moleküllerle veya çözücü ile kimyasal reaksiyona girerek (C basamağında), “A” türünü oluşturur. “A” türü, elektroaktif olmadığı gibi, sadece çalışılan potansiyel aralığında da elektroaktif olmayabilir. Şekil 2.6. “EC” mekanizmasının bulunduğu bir proseste, pik akımlarının, tarama hızı ile nasıl değiştiğini göstermektedir.



Şekil 2.6. “EC” mekanizmasının gerçekleştiği bir işlemde, pik akımlarının, tarama hızı ile değişimi

Çok hızlı gerçekleştiği kabul edilen elektrokimyasal reaksiyon, heterojen hız sabiti “ k_{het} ” ile kimyasal reaksiyon ise, homojen birinci mertebeden hız sabiti “ k_f ” ile karakterize edilir. Elektrokimyasal sistemde “EC” mekanizmasının varlığı, aşağıdaki parametrelerle de desteklenmelidir.

- $|I_p^a/I_p^k| < 1$ dir. Ancak v arttıkça 1’e yaklaşır.
- $I_p^k/v^{1/2}$ oranı v arttıkça çok az da olsa azalır.
- E_p^k , tersinir durumdakinden daha pozitifdir.

CE mekanizması

Bir elektrot reaksiyonunda önce elektroaktif maddenin oluşması ve bunu takiben elektron aktarım basamağının meydana gelmesi *CE mekanizması* olarak bilinir. C basamağı çok yavaş ve E basamağı tersinir ise; akım kinetik kontrolüdür ve dönüşümlü voltametri

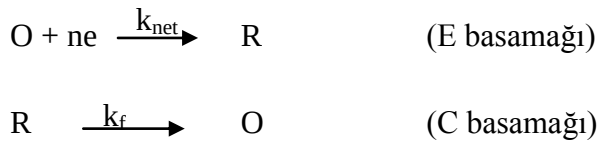
herhangi bir pik gözlenmez. Akım değişen potansiyelle belli bir sınır değerine ulaşır. Olay aşağıdaki genel reaksiyon ile gösterilebilir.

CE mekanizması kriterleri;

- a) Tarama hızındaki artış E_p' 'yi anodik yöne kaydırır.
- b) Tarama hızındaki artış ile $i_p^k / v^{1/2}$ oranı azalır.
- c) i_p^a / i_p^k oranı her zaman 1'e eşit veya birden büyüktür ve tarama hızındaki artış ile artar [41].

Katalitik mekanizma:

Katalitik mekanizma, EC mekanizmasının özel bir halidir. Bu mekanizmada reaktif indirgendikten sonra bir kimyasal reaksiyonla tekrar oluşur.



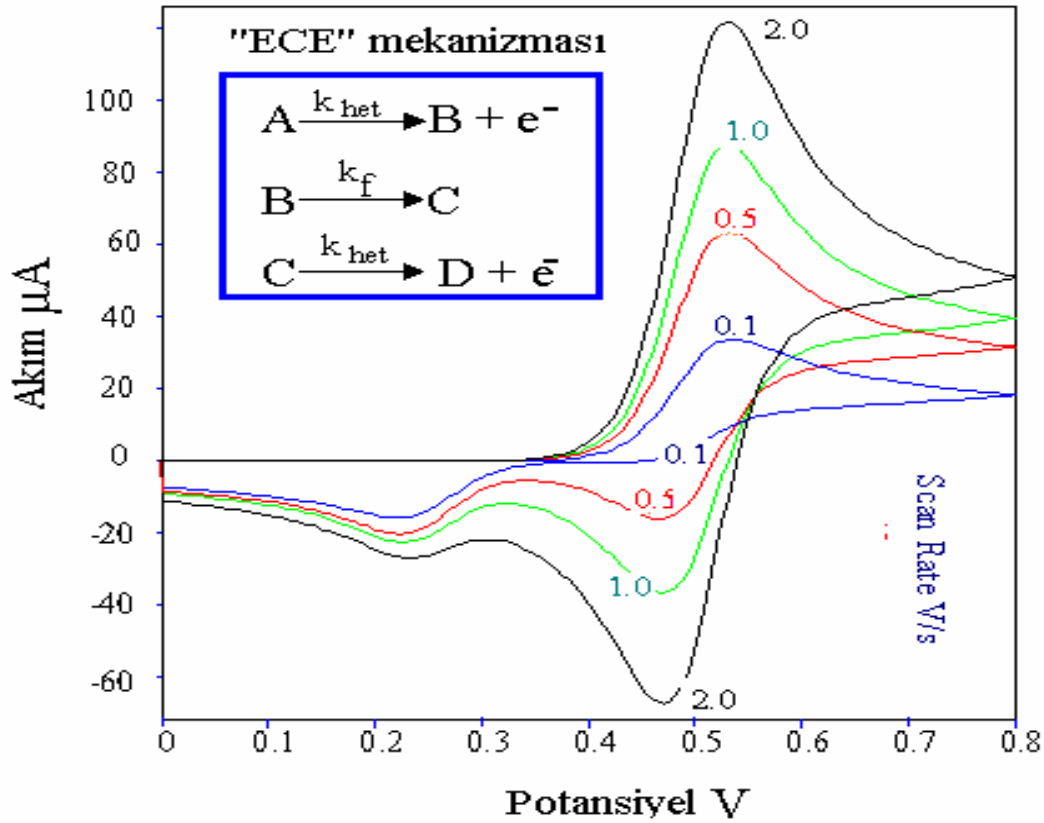
Katalitik mekanizma için test kriterleri şunlardır [47-48].

- a) $|i_p^k / v^{1/2}|$ oranı, tarama hızı arttıkça azalmalıdır.
- b) i_p^k düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşabilir.
- c) i_p^k değeri Randles- Sevcik eşitliğinden beklenenden daha büyük olmalıdır.,
- d) $|i_p^a / i_p^k| < 1$ olmalıdır

ECE mekanizması

Dönüşümlü voltametri tekniğinde yaygın olarak karşılaşılan diğer bir mekanizma türü de "ECE" dir. ECE harfleri mekanizmanın üç aşamada gerçekleştiğini göstermektedir. İlk basamak, elektrot yüzeyinde elektron aktarımı içeren elektrokimyasal proses (E) , bu

basamaktan sonra ürün kararsız olup, kimyasal reaksiyon(C) ile ikinci bir türe dönüşmektedir. Ancak oluşan bu tür çalışılan potansiyel aralığında elektroaktiftir. Potansiyel tarama yönü, başlangıç değerine doğru ters çevrildiğinde oluşan yeni türe ait bir pik gözlenir. “ECE” mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği ($v=0,1;0,5;1,0;2,0$ V/s) Şekil 2.7 de görülmektedir.



Şekil 2.7.“ECE” mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği ($v=0,1;0,5;1,0;2,0$ V/s)

Kimyasal basamakta oluşan tür, başlangıçta çözeltide bulunan türden daha zor yükseltgeniyorsa, ikinci elektrokimyasal reaksiyon ileri taramada da gözlenebilir. Şekil 2.7’de “ECE” mekanizmasının bulunduğu bir elektrokimyasal olayda, pik akımlarının, tarama hızı ile değişimi görülmektedir. Ayrıca “ECE” mekanizmasının varlığını kanıtlayan ilâve parametreler aşağıda verilmiştir.

a) $|I_p^k / v^{1/2}|$ değeri (akım fonksiyonu), tarama hızı ile değişir. Ancak yüksek ve düşük tarama hızlarında limit değere ulaşır ve $|I_p^k / v^{1/2}|$ (düşük v) $>$ $|I_p^k / v^{1/2}|$ (yüksek v) dir.

b) $|I_p^a / I_p^k|$ oranı, artan tarama hızı ile artar ve yüksek tarama hızlarında 1’e yaklaşır.

CV ile Adsorpsiyon Olayının İncelenmesi

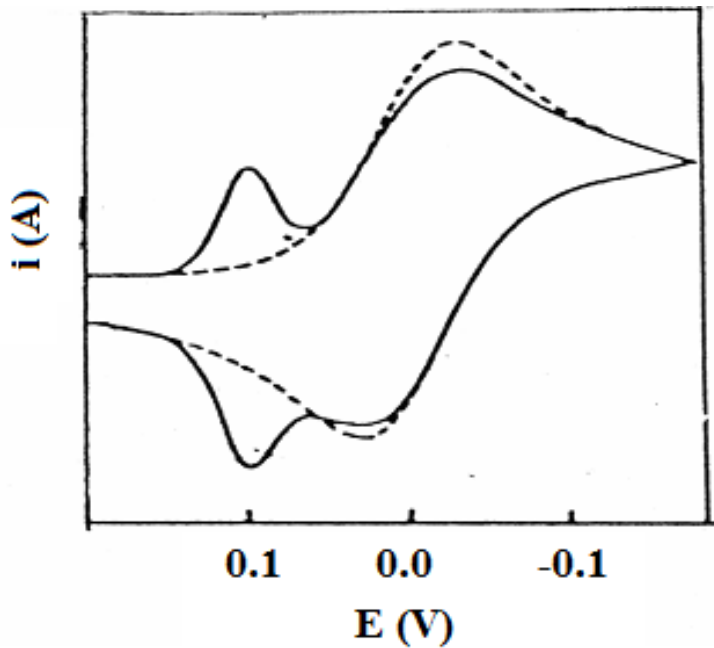
“ $O + ne^- \rightarrow R$ ” şeklindeki bir elektrot tepkimesinin elektrokimyasal yanıtı reaktif olan O türü veya ürün olan R türünün adsorpsiyonu ile önemli ölçüde değişebilir. Elektrokimyasal deneylere başlanmadan önce ayrıca adsorpsiyon dengesine ulaşıp ulaşılmadığına bakılmalıdır. Eğer gerçekleşen elektrokimyasal olayda adsorpsiyon var ise; voltametri metotlarla ilgili kullanılan eşitlikler ve ilk sınır akım değerleri aynıdır. Ancak elektrot yüzeyine madde göçü farklıdır. Çünkü elektrot yüzeyinde hem adsorbe olmuş reaktant yani “O” türü hem de difüzlenn “O” türü bulunur ve aynı anda elektrolizlenir. Oluşan ürün yani “R” türü ortamda adsorbe olacağı gibi elektrot yüzeyinden çözelti ortamına doğru da difüzlennbilir. Ortamda gerçekleşen olaylarda “O” türünün elektrot yüzeyinde difüzlennme hızına ile adsorpsiyon hızının farkı, R türünün elektrot yüzeyinden uzaklaşma hızı ile difüzlennme hızı birbirine eşittir. Bu net olarak belli bir akım değerinin okunmasına sebep olur. Deneyin başında dengeye ulaşıldığı kabul edilerek ilgili elektrokimyasal metodun eşitlikleri ve elektron transfer hızı gibi faktörler göz önüne alınarak gerekli eşitlikler türetilir.

Absorbe olan tür reaktant olan “O” türü ise; O’nun elektroaktif olduğu durumda adsorpsiyon hızı çok yüksekse, elektrot yüzeyinde “O” nun difüzyonu ihmal edilebilir. Çünkü “O” türünün difüzyonla taşınma hızı, adsorpsiyon hızından daha düşüktür. Adsorbe olan maddeler indirgenirken aynı zamanda yeni maddeler de adsorbe olmaktadır. Bu durumda “O” nun adsorpsiyon piki, çözünmüş “O” nun adsorpsiyon pikine göre daha pozitif potansiyellerde gözlenir.

Kuvvetli adsorpsiyon durumlarında oluşan adsorpsiyon akımı, düşük derişim ve yüksek tarama hızında oluşmaktadır. Çözünmüş reaktantın akıma katkısı ihmal edilir. Reaktantın adsorpsiyon hızı ne kadar yüksekse o kadar fazla akım elde edilir. Ürünün kuvvetli adsorpsiyonunda elektrot yüzeyindeki derişim ana çözelti derişimi ile aynıdır. Ürünün adsorpsiyonu sıfırdır. Bu durumda, ürün ve reaktantın difüzyon eşitlikleri, toplam madde göçü eşitliği adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon tersinir kabul edildiğinden Nernst eşitliği ile çözülmektedir. Bu durumda elde edilen voltamogramda ön dalga veya ön pik gözlenmektedir. Sadece adsorbe olmuş türlerin elektroaktif olduğu durumda da gözlenen pik aynıdır [49-50].

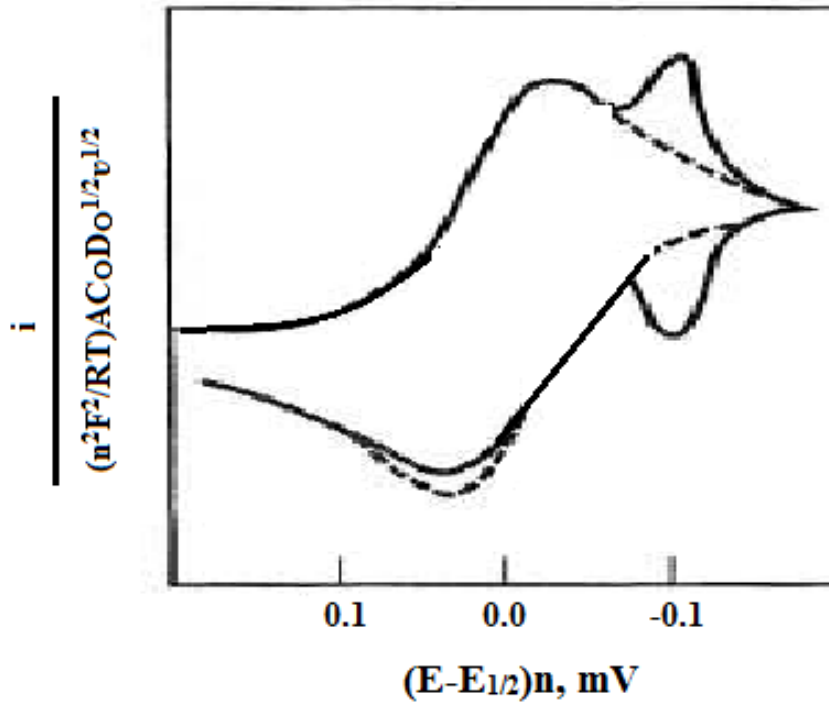
Ayrıca adsorpsiyon piki, difüzyon kontrollü pikten daha pozitif potansiyellerde gözlenmektedir. Çünkü ürünün adsorpsiyon serbest enerjisi, ortamda çözünmüş ürünün indirgenmesi, ortamdaki reaktantın adsorbe olmuş R'ye indirgenmesine göre daha kolay gerçekleşir. Adsorpsiyon olmadığı durumdaki voltamogramda gözlenen difüzyon dalgasının şekli de değişir.

Gözlenen ön pikin yüksekliği tarama hızıyla doğru orantılı olarak değişmesi ve bunun yanı sıra difüzyon pikinin akımının da tarama hızının karakökü ile artış göstermesi $(I_p)_{ads}/(I_p)_{dif}$ oranı tarama hızı arttıkça artar.



Şekil 2.8. CV’de ürünün kuvvetli adsorpsiyonu ile gözlenen ön pik (Bard and Faulkner 2001)

Ürünün kuvvetli bir şekilde elektrot yüzeyine adsorbe olması durumunda, tarama hızı arttıkça ön pikin yüksekliği da artar. Adsorpsiyon kontrollü tepkimelerde akım tarama hızıyla, difüzyon kontrollü tepkimelerde ise tarama hızının karakökü ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Ürünün adsorpsiyonunu söz konusu ise; difüzyon pikinden önce adsorpsiyon piki gözlenir ve ön pik olarak adlandırılır. Reaktantın adsorpsiyonu var ise; difüzyon pikinden sonra gözlenen ve arka pik olarak adlandıran adsorpsiyon piki gözlenmektedir[49-50]. Reaktantın adsorpsiyonunda adsorbe olan tür, çözeltideki türe göre kararlı olduğundan arka pik gözlenir. Şekil 2.9 de reaktifin kuvvetli adsorpsiyonu görülmektedir.



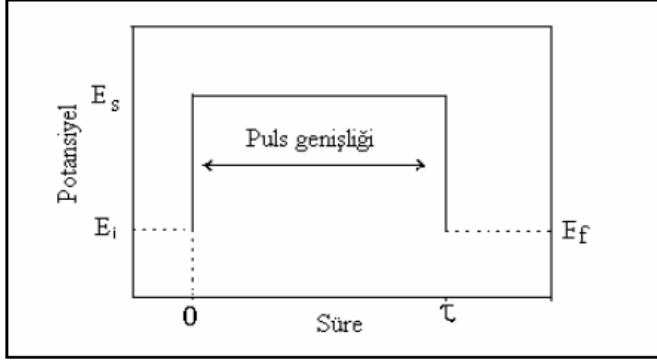
Şekil 2.9. CV’de reaktantın kuvvetli adsorpsiyonu ile gözlenen arka pik (Bard and Faulkner 2001)

Dönüşümlü voltametri tekniği ile kuvvetli ve zayıf adsorpsiyonun varlığı aşağıdaki testlerle belirlenir [46].

1. CV voltamogramlarında ön pik veya arka pik gözlenmelidir.
2. $\log(i_p) - \log(v)$ grafiğinin eğimi 0,5’ten büyük olmalıdır [46].
3. Akım fonksiyonu ($i_p / C v^{1/2}$) tarama hızı ile artmalıdır.
4. Konsantrasyon artışı ile i_p / C oranı azalmalıdır [51].
5. $i_p / C v - v$ değişimi sabit olmalıdır.

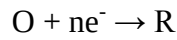
2.3.3. Kronoamperometri (CA)

Elektrokimyada en basit dalga formu, potansiyel basamak tekniğidir. Bu tekniğe göre, çalışma elektrodunun potansiyeli, faradaik akımın henüz meydana gelmediği bir değerden, elektrokimyasal olayın tamamlandığı bir potansiyel değerine ani olarak değiştirilir ve sistem, bu potansiyelde belirli bir süre (τ) bekletilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Kronoamperometride çalışma elektrotuna uygulanan potansiyelin zamanla değişimi

Grafikte E_i ; başlangıç uygulama potansiyeli, E_s ; basamak potansiyeli ve E_f bitiş potansiyelidir. Elektrot yüzeyinde;



şeklinde bir elektrokimyasal reaksiyon gerçekleştiği düşünülürse, elektroda uygulanan potansiyel, bu olayın toplam hızına etki eder. Redoks potansiyelinde (E°) daha pozitif potansiyellerde, “O” türünün “R” türüne dönüşmesi söz konusu değil iken, görülen potansiyelden daha negatif potansiyellerde elektrokimyasal olay, difüzyon kontrollüdür (yani, “O” molekülleri, elektrot yüzeyine ulaşır ulaşmaz elektroliz olayı gerçekleşir).

Başlangıçta çözeltide sadece “O” türü bulunmaktadır. Potansiyel basamağı uygulandıktan sonra, elektrot yüzeyindeki “O” türü derişimi sıfıra kadar azalır ve bu esnada elektrot ile çözelti ara yüzeyinde bir derişim farklılaşması meydana gelir. Çözeltide “O” türleri elektrot yüzeyine difüze olup, “R” türüne dönüşürken, difüzyon tabakası çözelti tarafına doğru genişler. Bu esnada oluşan akımın, zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmesi

teknikğine “kronoamperometri” denir. Oluşan akımın zamanla değişimi Cottrell eşitliği ile verilmektedir (Eşitlik 2.5).

$$i = \frac{nFAD^{1/2} C_0}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (\text{Eş.2.5})$$

Eşitlik 2.1 den de anlaşılacağı üzere Cottrell eşitliğine göre akım; zamanın karakökü ile doğru oranlı olarak değişmektedir. Akım değerlerinin zamanın karaköküne karşı grafiğe geçirildiğinde orjinden geçen bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi elektrokimyasal davranışı incelenen maddenin difüzyon katsayısı ve gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonda aktarılan elektron sayısı hesaplanabilir.

Baranski Metodu ile n ve D Hesabı

Baranski ve arkadaşları kronoamperometrik ölçümlere dayanarak bir elektrokimyasal reaksiyonun kaç elektronlu olduğu ile ilgili çalışmışlardır [51,54]. Bu metot akımın zamana karşı değişimini içermekte olup, yapılan deneylerde mikro elektrot ile ultramikro elektrotlar kullanılmaktadır.

Aktarılan elektron sayısının (n) tespiti ile bir elektrot reaksiyonunda kinetik verilerin ve gerçekleşen reaksiyonun mekanizmasının elde edilmesinde önemlidir. Tersinir reaksiyonlarda aktarılan elektron sayısı (n) ;

1. Dönüşümlü voltametriden elde edilen yükseltgenme ve indirgene piklerinin potansiyel farkından yararlanılarak hesaplanır.
2. Polaragrafide damlayan cıva elektrotta gerçekleşen tepkimeye ait difüzyon katsayısı biliniyorsa difüzyon kontrollü akım eşitliğinden hesaplama yapılabilir.
3. Aktarılan elektron sayısı bu metodun yanı sıra kulometri metodu ile de hesaplanabilir.

Bu tez çalışmasında ise; Baranski ve arkadaşlarının kronoamperometri ölçümlerine dayanan metot ile gerçekleşen elektrot tepkimesinde aktarılan elektron sayısı (n) ve difüzyon katsayısı (D) hesaplanmıştır. Bu yöntem öncelikle n ve D değerleri tespit edilecek madde ile ferrosen gibi bir standart maddenin mikro disk elektrot kullanılarak alınan kronoamperometri sonuçlarından Cottrell eğimleri hesaplanmıştır. Daha sonra ise; çalışılan maddenin ve ferrosenin (standart madde) ultra mikro disk elektrot ile yapılan ölçüm sonuçları ışığında sınır akımları okunarak aşağıdaki eşitlikler kullanılmak suretiyle n ve D değerlerinin hesabı yapılmıştır. (Eşitlik 2.6,2.7)

$$n = \frac{n_s S^2 i_s C_s}{S_s^2 i C} \quad \text{Eş.2.6}$$

$$D = \frac{D_s S_s^2 i}{S^2 i_s^2} \quad \text{Eş.2.7}$$

Bu eşitliklerde n , S , C , i ve D sırasıyla maddenin; aktarılan elektron sayısı, Cottrell eğimi, derişimi(mol/cm³), ultra mikro elektrottaki (UME) sınır akımı ve difüzyon katsıyısıdır. n_s , S_s , C_s , i_s ve D_s ise sırasıyla standardın; aktarılan elektron sayısı, Cottrell eğimi,derişimi (mol/cm³), UME'deki sınır akımı ve difüzyon katsıyısıdır.

Standart hız sabiti (k_s) hesabı

Formazanların, elektrot yüzeyinde indirgenme reaksiyonuna ait standart hız sabitinin (k_s) değeri, Klingler – Kochi metoduna göre [28,48], dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak incelenmiştir. Klingler – Kochi göre, formazanlarda olduğu gibi, elektron aktarım basamağını bir kimyasal reaksiyonun takip ettiği durumda (EC), CV ile standart heterojen hız sabiti (k_s) bulunması için gereken bağıntı Eşitlik 2.8 deki gibi türetilmiştir:

$$k_s = 2.18 \left(\frac{D \alpha n F v}{RT} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{\alpha^2 n F}{RT} (E_p^a - E_p^k) \right] \quad \text{Eş.2.8}$$

Bu eşitlikte α transfer katsayısı olup, değeri aşağıdaki bağıntıyla verilmiştir.

$$\alpha = 1,857 [RT/nF] [(E_p - E_{p/2})] \quad \text{Eş.2.9}$$

E_p her maddenin potansiyeli, $E_{p/2}$ yarı dalga potansiyeli, T ortamın sıcaklığı, n alınan verilen elektron sayısı ifade etmektedir. Eşitlik 2.8'e göre standart hız sabitinin hesaplanan değeri, tarama hızı arttıkça artar ve belli bir noktada tarama hızındaki artış pik uzaklıkları arasındaki artış tarafından dengelenir [28]. Formazanlar için, katodik pikin yanı sıra anodik pikin de gözleendiği her tarama hızında, Klingler ve Kochi'ye göre k_s hesaplanan değerleri, tarama hızına karşı grafiğe geçirilmiş ve k_s , tarama hızından bağımsız olan k_s değerlerinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

2.4. Çalışmanın Kapsamı

Bu çalışmada yapısında formazil ($-N = N - C = N -NH -$) grubu bulunduran formazanların en yaygın yöntemlerden biri olan kenetleme işlemi ile sentezlenmesi, yapılarının çeşitli spektrometrik yöntemlerle açıklanması ve sentezlenen türlerin çeşitli voltametrik teknikler kullanarak platin disk elektrottaki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

Sentezi yapılan ve elektrokimyasal davranışları incelenen formazanlar 1,3,5-trifenilformazan (TFF), 1-(*o*-metoksifenil)-3-(*p*-metoksifenil)-5-(2-piridinil)formazan (1 Nolu), 1-(*m*-metoksifenil)-3-(*p*-metoksifenil)-5-(2-piridinil)formazan (2 Nolu), 1,3-(*di-p*-metoksifenil)-5-(2-piridinil)formazan (3 Nolu) dır.

Sentezlenen formazanların erime noktaları/aralıkları tespit edildikten sonra, ^{13}C NMR, 1H NMR, IR, UV spektrometrik yöntemlerle yapıları aydınlatıldı. Ayrıca bu moleküllerin çeşitli elektrot ve çözücü ortamında elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

CV tekniği yardımı ile, sentezlenen bileşiklerin (-1.6) - 0.0 V aralığında anodik yönde potansiyel taraması yapıldı. Elde edilen verilere göre; 1 Nolu ve 3 Nolu madde tek basamakta iki elektronlu yükseltgenme piki, TFF ve 2 Nolu madde ise; iki basamakta birer elektronlu yükseltgenme piki vererek tetrazolyum radikaline, elektrokimyasal tepkimenin ardından proton vererek tetrazolyum katyonuna dönüştüğü tespit edildi. Sonuçlar değerlendirildiğinde formazan bileşiğine bağlı olan sübsitütient grupların -*o*,-*m*,-*p* konumlarından dolayı yükseltgenme pik potansiyellerinin farklılığına neden olmaktadır.

Elektrot tepkimelerinin karakterizasyonu yapılarak, ultra mikro platin disk elektrot kullanılarak aktarılan elektron sayısı ile difüzyon katsayıları dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) teknikleri ile hesaplanmıştır. Bu verilerden faydalanarak elektrot tepkimesinin tersinirliğini test etmek için heterojen denge hız sabiti (k_s) hesaplandı.

Hız belirleyen basamak olarak, 1.yükseltgenme basamağı -1279 mV aralığında 2.yükseltgenme basamağı ise; 700 mV- 400 mV aralığında olduğu için hız belirleyen basamağın daha zor gerçekleşen 1.yükseltgenme basamağı olduğu öngörüldü.

3. YÖNTEM VE YORUMLAR

3.1. Kullanılan Cihazlar

Sentez çalışmaları: Çeker ocakta geri soğutucu altında uygun optimum şartlar belirlenerek gerçekleştirildi. Kullanılan kimyasalların ilave saflaştırma işlemleri yapılmasının ardından sentezlenen maddelerin erime noktaları-aralıkları tespit edildi.

UNICAM UV2-100 UV-visible spektrofotometresi: 1 cm kuarts hücre kullanarak maddelerin DMSO (10^{-5} mol L⁻¹) çözeltisinde, 250-600 nm arası spektrumlarının alınmasında kullanıldı.

MATT-SON 100-FT-IR spektrofotometresi: 4000-400 cm⁻¹ aralığında KBr ile numuneler pellet haline getirilerek IR spektrumlarının alınmasında kullanıldı.

Bruker AVANCE DPX- 400 MHz ve ¹³C NMR 100 MHz spektrofotometreleri: CDCl₃ ve d₆-DMSO (10^{-4} mol L⁻¹) çözeltileri içerisinde sentezlenen formazanların ¹H NMR spektrumlarının alınmasında kullanıldı.

LECO-CHNS-932 elemental analizör: Element analizler için kullanıldı.

AGILENT 1100 MSD: Kütle spektrumları alındı.

CHI 660B bilgisayar kontrollü elektrokimyasal analizör: Yapıları aydınlatılan maddelerin elektrokimyasal davranışlarının araştırılmasında kullanıldı. Kullanılan voltametrik cihaz ve parçaları ile elektrotlar resim 3.1,3.2 de gösterilmiştir. Üç elektrotlu sistemden oluşan deney seti CGME hücre standına yerleşik olarak kullanıldı. Dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve ultra mikro disk elektrot ile lineer taramalı voltametri (LSV) teknikleri kullanılarak farklı sübsitütie formazanların elektrokimyasal davranışları karşılaştırıldı.



Resim 3.1. a) CHI 660 B Model Elektrokimyasal Analiz Cihazı b) CHI 660 B Model Potansiyostat Cihazı c) CHI 660 B model döner disk cıva elektrodu (CGME)



Resim 3.2. a) Üçlü elektrot sistemi

b) Kullanılan elektrotlar

NOT: IR, NMR, kütle spektrumları ve elementel analizler *TÜBİTAK ATAL* laboratuvarlarında yaptırıldı. Tüm bu spektral veriler değerlendirilerek sentezlenen substitute formazanların yapıları aydınlatıldı.

3.2.Elektrokimyasal Çalışmalarda Kullanılan Elektrotlar ve Hazırlanmaları

Referans elektrot: CHI 111 Ag/AgCl referans elektrotunun iç çözeltisi boşaltılıp, yerine DMSO çözücüsünde hazırlanan 0.1 M AgNO₃ çözeltisi doldurularak Ag/Ag⁺(AgNO₃) elektrotu hazırlandı.

Çalışma elektrotu: CHI 102 platin disk elektrot, CHI 108 25 µm Pt ultra mikro disk elektrot kullanıldı.

Karşıt elektrot: Pt tel elektrot kullanıldı.

Kullanılan elektrotlar resim 3.3 gösterilmiştir.



Resim 3.3. Karşıt elektrot, referans elektrot, CHI 102 platin disk elektrot, CHI 108 25 μm Pt ultra mikro disk elektrot (Soldan sağa doğru sırasıyla)

3.3. Elektrokimyasal Çalışmalarda Kullanılan Hücreler

Katı elektrotlarla çalışılırken 30 mL 'lik cam hücreler kullanıldı (Şekil 3.4).



Resim 3.4. Elektrokimyasal çalışmaların yapıldığı hücre

3.4. Elektrokimyasal Deneylerde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması

Bu tez çalışmasında sentezlenen formazanlar ilave saflaştırma işlemleri yapılarak kullanıldı. Maddelerin çözünebileceği dimetilsülfoksit (DMSO) en iyi sonuç veren çözücü olarak tüm voltametrik çalışmalarda kullanıldı. Ortamın iletkenliği ve iyon şiddeti 0.1 M tetrabütilamonyum tetrafenilborat (TBA TFB) ile sağlandı. 10 mL 1×10^{-4} M lık farklı sübsitütie formazanların stok çözeltileri, DMSO çözücüsü içerisinde hazırlandı. Çalışma yapılırken öncelikle çözücü olarak kullanılan saf dimetil sülfoksitin çekimi alındıktan sonra, stok çözeltilerin bulunduğu hücre sisteme konarak çalışılan maddelerin voltamogramları alındı.

Kullanılan organik bileşiklerden doğrudan temin edilenler aşağıda listelendi.

Sentez aşamasında ve elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan maddeler:

- Metanol (Merck %99,9 saflıkta)
- Aseton (Aldrich % > 99,9 saflıkta)
- Hidroklorik asit (Merck)
- Anilin (Merck % > 99 saflıkta)
- o-metoksi anilin (Merck % 98 saflıkta)
- m-metoksi anilin (Merck % 98 saflıkta)
- p-metoksianilin (Merck % 98 saflıkta)
- 2-hidrazinopiridin (Fluka % 97 saflıkta)
- Fenilhidrazin (Fluka % 95 saflıkta)
- Sodyum nitrit (Merck % > 98 saflıkta)
- Benzaldehit (Fluka % > 99 saflıkta)
- p-metoksibenzaldehit (Merck % > 98 saflıkta)
- Su (Ultra saf ve deiyonize)
- Sodyum asetat (Yerli)
- Ferrosen (Analitik saflıkta Sigma)
- Tetrabütilamonyumtetraflüroborat (Fluka %98 saflıkta)
- Gümüş nitrat (Merck %99.8-100.5 saflıkta)

3.5. Çalışma Elektrotlarına Uygulanan Ön İşlemler

Dönüşümlü voltametri ve kromamperometride kullanılan çalışma elektrotlarının yüzeylerini elektro-aktif maddelerden mümkün olduğu kadar arındırmak için aşağıdaki ön işlemlerin tamamı sırasıyla yapıldı.

1. Platin elektrot yüzeyi, dimetilsülfoksit (DMSO) ile ıslatılmış BASİ PK-4 parlatma kiti içerisinde bulunan beyaz parlatma pedi ile sekiz çizerek parlatıldı.
2. BASİ PK-4 beyaz parlatma pedi ve 50 μ 'luk alümina (Al_2O_3) tozu ilave edilerek yukarıdaki parlatma işlemi tekrarlandı, yüzey DMSO ile yıkandı.
3. DMSO ile ıslatılmış BASİ PK-4 pudra renkli parlatma pedi üzerine 0,3 μ 'luk alümina (Al_2O_3) tozu ilave edilip elektrot parlatıldı ve DMSO ile yıkandı.
4. DMSO ile ıslatılmış BASİ PK-4 pudra renkli parlatma pedi üzerine 0.05 μ 'luk alümina (Al_2O_3) tozu ilave edilip elektrot parlatıldı, DMSO ile yıkandı.
5. Parlatılmış platin elektrot dimetil sülfoksit (DMSO) içeren yıkama hücresine konarak ultrasonik banyoda 15 dakika sonikasyon işlemine tabi tutuldu.
6. Yüzeyi temizlenmiş ve mümkün olduğunca homojenize edilen elektrot DMSO içerisinde saklandı.

Elektrotlara ön işlem uygulanmadığında veya bu işlemlerin yeteri kadar yapılmaması durumunda pik akımlarının değerlerinde azalma tespit edilmiş, dolayısıyla aktif yüzey alanının azaldığı görülmüştür.

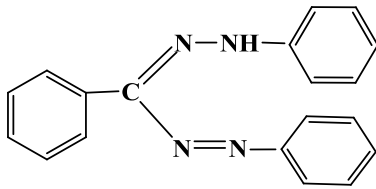
3.6. Deneylerin Yapılışı

3.6.1. Formazanların Sentezlenmesi

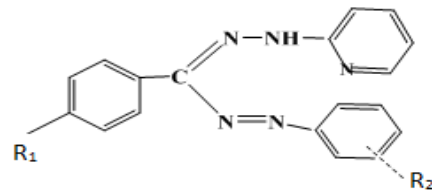
Formazanların sentezi için en yaygın şekilde kullanılan yöntem Ried yöntemi olarak bilinen, bazik ortamda diazonyum tuzlarının hidrazonlar ile kenetlenmeleridir. Nineham, aril veya hetaril diazonyum tuzlarını çeşitli hidrazonlara kenetleyerek, formazanları sentezlemiştir [10]. Diazolandırma, genellikle 0°C ve altında hidroklorik asitli (HCl) ortamda (pH=2), amin çözeltisinin sodyum nitrit ile tepkimeye sokulmasıyla gerçekleştirilir. Bu çalışmada da sentezlenen formazanlar yukarıda literatürü verilen yöntemlere göre sentezlendi.

Sentezlenen formazanların formülleri;

<u>Sentezlenen Formazanlar</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>
1 Nolu	<i>p</i> -OCH ₃	<i>o</i> -OCH ₃
2 Nolu	<i>p</i> -OCH ₃	<i>m</i> -OCH ₃
3 Nolu	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -OCH ₃
TFF	-H	-H



TFF



1 Nolu- 2 Nolu- 3 Nolu formazan

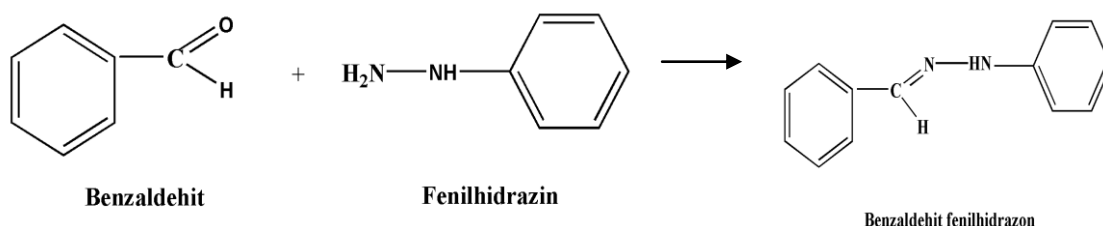
1,3,5 – Trifenilformazan (TFF) Sentezi

a) Benzaldehit fenilhidrazonun elde edilişi

- 2,12 g (0,02 mol) benzaldehit, iki boyunlu 100 mL'lik balona alındı.
- Üzerine 12,5 mL metanol eklendi. Balonun bir ağzına termometre, diğerine damlatma hunisi yerleştirildi.
- Magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen balona, damlatma hunisinden 2,16 g (0,02 mol) fenilhidrazinin damla damla eklenmesiyle sarımsı beyaz renkte katı ürün oluştu.
- Damlatma hızı artıkcı ani sıcaklık değışimleri gerçekteştiği için; damlatma hızı, tepkime karışımının sıcaklığı 25-30 °C'ı geçmeyecek şekilde ayarlandı.
- Tepkime 45-60 dakika arasında tamamlandı.
- Oluşan ürün arada bir çalkalanarak 2 saat bekletildi ve trompla süzöldü.

- Sıra ile su ve metanolle yıkandı.
- Metanolden kristallendirilerek benzaldehit fenilhidrazon elde edildi. [1,7,18]

Tepkimenin denklemi aşağıdaki gibidir:



Benzaldehit fenilhidrazon çözeltisinin hazırlanması

Kesim 3.5.1.1.'de hazırlanan Benzaldehit fenilhidrazondan 1,96 g (0,01 mol) alınarak 50 mL metanolde geri soğutucu altında ve magnetik karıştırıcı-ısıtıcı eşliğinde çözününceye kadar karıştırılarak, elde edilen çözelti kenetlenmeye hazır olarak oda sıcaklığında bekletildi.

Bazik çözeltinin hazırlanması

2,50 g Sodyum hidroksit ve 3,50 g sodyum asetat bir balona alınarak 50 mL metanol içinde, geri soğutucu altında ve magnetik karıştırıcı – ısıtıcı eşliğinde çözöldü. Bu çözelti de oda sıcaklığında kenetlemeye hazır bekletildi. Kenetleme yapılacağı anda 3.5.1.2.'de hazırlanan benzaldehit fenilhidrazon çözeltisi ile karıştırıldı.

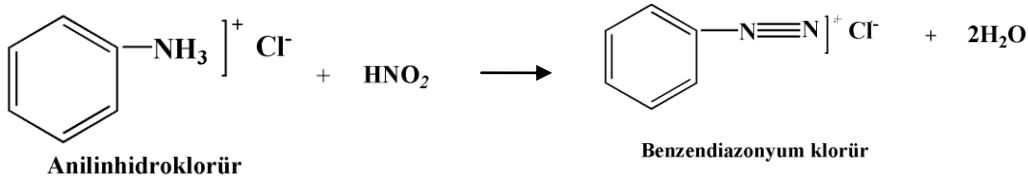
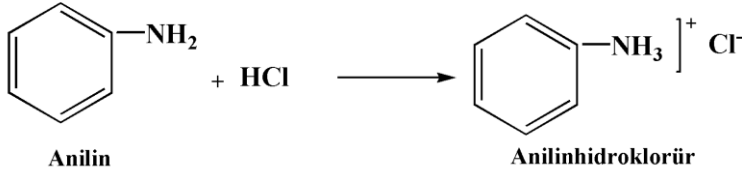
Benzendiazonyum klorürü elde edilişi

0,93 g (0,01 mol) Anilin, 100 mL'lik behere alınıp bagetle karıştırılarak, üzerine damla damla 2,5 mL derişik hidroklorik asit eklendi. Beyaz katı bir ürün (anilin hidroklorür) oluştu. Karıştırmaya devam edilerek, 2,5 mL buzlu su eklendi ve ürün çözelti haline getirildi.

Çözelti dıştan buz banyosu ile soğutulurak -5°C den daha yüksek sıcaklıklara çıkmaması sağlandı. Uygun biçimde termometre ve damlatma hunisi yerleştirildi. 0,75 g Sodyum nitritin 1 mL sudaki çözeltisi karıştırma eşliğinde damla damla eklendi. Damlatma hızı ortamın sıcaklığı (-7) – (-5) °C arasında kalacak şekilde ayarlandı. Deney sonunda saydam,

açık sarımsı renkte bir çözelti elde edildi. Bu çözelti benzendiazonyum klorür çözeltisidir. Kenetlenme anına kadar buz banyosunda -2 °C dolayında bekletildi.

Tepkimenin denklemi aşağıdaki gibidir:

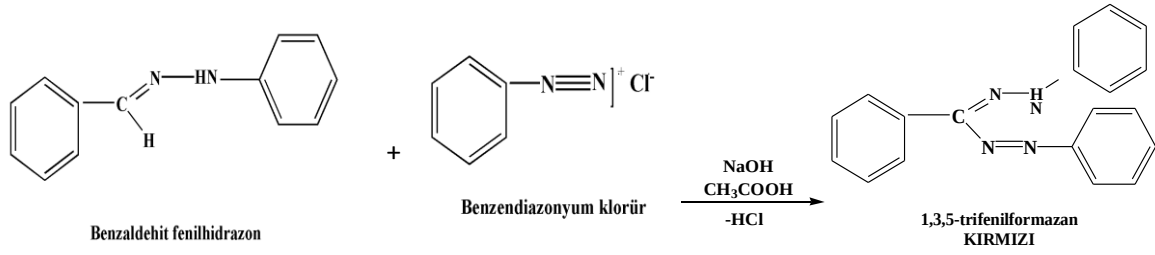


1,3,5 – Trifenilformazan(TFF)ın elde edilişi

Kesim 3.5.1.3.'de elde edilen benzaldehitfenilhidrazon çözeltisi ile Kesim 3.5.1.4.'de elde edilen bazik çözelti, üç boyunlu 250 mL'lik balona alınarak karıştırıldı. Balonun bir ağzına termometre, diğerine benzendiazonyum klorür (BDA – HCl) çözeltisini eklemek için damlatma hunisi, bir diğerine ise; karıştırma çubuğu yerleştirildi. Karıştırma eşliğinde damlatma hunisinden BDA – HCl çözeltisi eklendi. Bu esnada çözeltinin sıcaklığının yükselmemesine dikkat edildi. Çözeltinin eklenmesiyle karışımın rengi kırmızıya dönüştü ve 1,3,5 – *Trifenilformazan (TFF)* oluşumu gözlemlendi. İlaveler bittikten sonra balon manyetik karıştırıcı üzerine alınarak yaklaşık 10 dk karıştırıldı.

Deney 25-30 dakikada tamamlandığında kırmızı renkli formazan çöktü. Kristallenmesi için bir gece bekletildikten sonra trompla süzüldü. Önce metanolla sonra su ile olmak üzere ikişer kez yıkandı. Metanolden yeniden kristallendirildi. Erime noktası: 138-140 °C'dir.

Tepkimenin denklemi aşağıdaki gibidir:



Sentezi yapılan tüm maddeler *1,3,5-trifenilformazan*ın sentezlenme sırasındaki işlem basamakları izlenerek sentezlenmiştir. Sentezlenme aşaması sırasında kullanılan maddeler ve sentezi sırasında kullanılan maddelerin miktarlarını gösteren tablo aşağıda verilmiştir. (Çizelge 3.1- Çizelge 3.2)

Çizelge 3.1: Formazanların sentezinde kullanılan organik maddeler

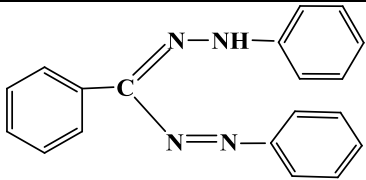
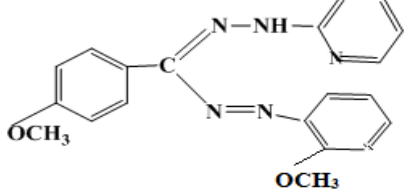
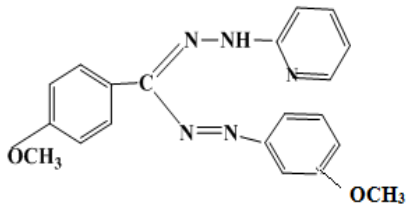
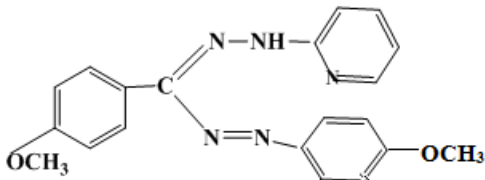
Sentezlenen Formazanların Kodu	Kullanılan organik maddeler		
	Benzaldehit	Hidrazin	Anilin
<i>TFF</i>	Benzaldehit	Fenilhidrazin	Anilin
<i>1 Nolu</i>	<i>p</i> -metoksibenzaldehit	2-hidrazinopiridin	<i>o</i> -metoksi anilin
<i>2 Nolu</i>	<i>p</i> -metoksibenzaldehit	2-hidrazinopiridin	<i>m</i> -metoksi anilin
<i>3 Nolu</i>	<i>p</i> -metoksibenzaldehit	2-hidrazinopiridin	<i>p</i> -metoksi anilin

Çizelge 3.2: Sentezlenen formazanlar, kullanılan maddeler ve miktarları

Formazanın kodu	Formazanın adı	Benzaldehit miktarı	NaOH/HAc miktarı (g/g)	Çözücü	Anilin miktarı	NaNO ₂ /HCl miktarı(g/mL)	Hidrazin miktarı
<i>TFF</i>	<i>1,3,5-trifenilformazan</i>	Benzaldehit 0.02 mol (2.12 g)	2.5 /3.5	Metanol	0.01 mol (0.93 g) Anilin	0.75 /2.5	Fenilhidrazin 0.01 mol(1.96 g)
<i>1 Nolu</i>	<i>1-(o-metoksifenil)-3-(p-metoksifenil)-5-(2-piridinil)formazan</i>	<i>p</i> -metoksibenzaldehit 0.06 mol (7.29 mL)	1.3 /1.82	Aseton	0.0052 mol (0.6 mL) <i>o</i> -anisinin	0.40 /1.3	2-hidrazinopiridin 0.06 mol(6.55 g)
<i>2 Nolu</i>	<i>1-(m-metoksifenil)-3-(p-metoksifenil)-5-(2-piridinil)formazan</i>	<i>p</i> -metoksibenzaldehit 0.06 mol (7.29 mL)	1.3 /1.82	Aseton	0.0052 mol (1.18 g) <i>m</i> -anisinin	0.40 /1.3	2-hidrazinopiridin 0.06 mol(6.55 g)
<i>3 Nolu</i>	<i>1-(p-metoksifenil)-3-(p-metoksifenil)-5-(2-piridinil)formazan</i>	<i>p</i> -metoksibenzaldehit 0.06 mol (7.29 mL)	1.3 /1.82	Aseton	0.0052 mol (0.65 g) <i>p</i> -anisinin	0.40 /1.3	2-hidrazinopiridin 0.06 mol(6.55 g)

Sentezlenen bileşiklerin saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra saflaştırma işleminin başarılı olup olmadığını anlamak için erime noktaları/aralıkları sülfür tabancası ile tayin edildi. Formazanların formülleri, molekül ağırlıklarını ve erime noktaları Çizelge 3.3 de verildi.

Çizelge 3.3. Sentezlenen Formazanların formülleri, molekül kütleleri, erime noktaları ve renkleri

Sentezlenen Formazanlar	Formülleri	M _A (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Renk
<i>TFF</i>		300	138-140	Kırmızı
<i>1 Nolu</i>		361	118-120	Koyu kırmızı-siyah
<i>2 Nolu</i>		361	122-130	Kırmızı
<i>3 Nolu</i>		361	126-128	Koyu kırmızı

3.7. Spektroskopik Çalışmalar

Sentezlenen formazanların yapılarını aydınlatmak için Bölüm 3.1 de verilen spektroskopik cihazlar kullanıldı. Sentezlenen formazanların DMSO (10^{-5} mol L⁻¹) çözeltisinde, 250-600 nm arası UV-Görünür bölge spektrumları; 4000-400 cm⁻¹ aralığında KBr ile pellet haline getirilerek IR spektrumları; CDCl₃ ve d₆-DMSO (10^{-4} mol L⁻¹) çözeltileri içerisinde NMR spektrumları ve kütle spektrumları alındı. Ayrıca bileşiklerin element analizleri de yapıldı. IR, NMR, kütle çalışmaları ve elementel analizler TÜBİTAK ATAL laboratuvarlarında yapıldı ve spektral veriler yorumlandı.

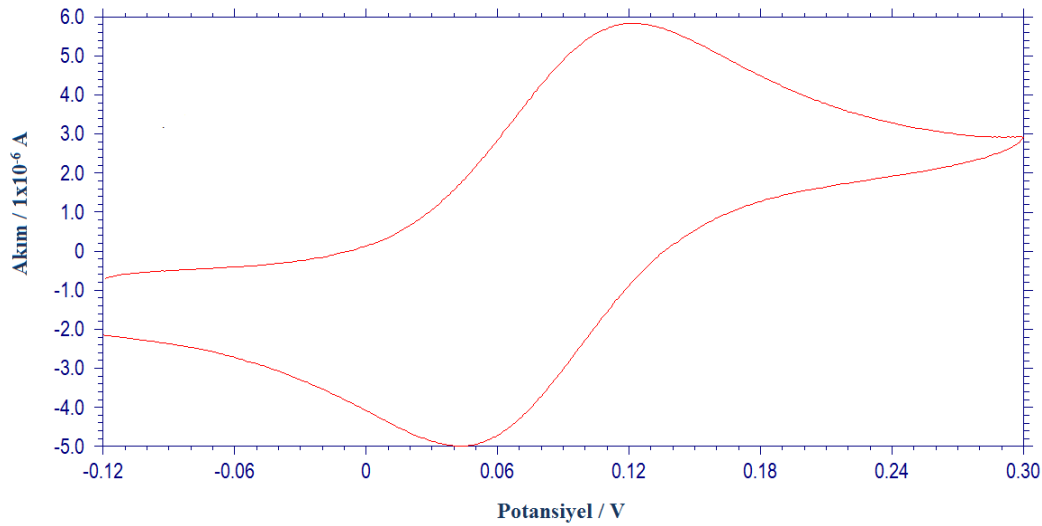
3.8. Voltametrik Çalışmalar

Bu tez çalışmasındaki elektrokimyasal çalışmalar Bölüm 3.1’de belirtilen CHI 660 B Model elektrokimyasal analiz cihazının şekil 3.2 gösterilen üç elektrotlu sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Çalışma elektrotları olarak CHI 102 Platin elektrot ve CHI 108 25 µm çapındaki Platin ultra mikro disk elektrot kullanıldı. Deneylere başlamadan önce elektrotlara Bölüm 3.5 de açıklanan ön işlemler uygulandı. Ölçümler aşağıdaki gibi yapıldı;

- Çözücü olarak DMSO’in kullanıldığı 0.1 M TBA TFB çözeltisinden 10 mL cam hücre içerisine konuldu (Elektrolit).
- Hücredeki çözelti yüzeyinden ve içerisinden yaklaşık 10 dakika argon gazı geçirilerek çözünmüş oksijen uzaklaştırıldı ve inert bir ortam sağlandı.
- Çözeltinin kararlı hale gelmesi için gaz geçişi durdurulduktan sonra 1-2 dakika beklendi.
- Amaca uygun dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve lineer taramalı voltametri (LSV) yöntemleri uygulanarak pik akım ve potansiyelleri kaydedildi.
- Elektrolitin herhangi bir pikinin gözlenmediği şartlar belirlendi.
- Daha sonra aynı elektrolit ortamında (DMSO içerisinde çözünmüş 0.1 M TBA TFB) hazırlanan 1×10^{-4} - 2.5×10^{-4} M formazan çözeltileri hücreye konuldu.
- Elektrolit ve çalışılan maddeler için pik akım ve potansiyelleri farklı tarama hızlarında ayrı ayrı kaydedildi.

Elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme deneylerinde tekrarlanabilirlik oldukça önemlidir. Bu nedenle ultra mikro platin disk elektrot kullanıldığı çalışmalarda, maddeleri çalışmadan önce referans madde olarak pik potansiyelleri arasındaki farkı bilinen ve tersinir olan ferrosenin voltamogramı alındı (Şekil 3.1).

Referans elektrotun gözenekli membranında birikebilecek kirlilikler, tıkanmalar, iç çözelti derişimindeki değişmeler, çalışma ortamı çözeltisinin elektrot iç çözeltisine sızması gibi sebepler deneysel sonuçları olumsuz olarak etkileyeceğinden her deneye başlamadan önce ferrosenin ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) voltamogramı alınarak kontroller yapıldı.



Şekil 3.1. Ferrosenin (1×10^{-4} M) CV voltamogramı (Elektrolit: DMSO da çözünmüş 0.1 M TBA TFB, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3))

Sentezlenen her madde için pik potansiyel aralıkları belirlendi. Tüm maddeler için işlemler tekrar edildi (yaklaşık 10 kez) ve farklı tarama hızlarında (50 mV- 30 V) pik akım ve pik potansiyelleri kaydedildi.

Ayrıca maddelerin yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyellerinin madde miktarıyla değişimini gözlemlemek için; farklı derişimlerde farklı tarama hızlarında voltamogramları da alındı.

3.8.1. Kronoamperometrik Çalışmalar

Bu tez çalışmasında kronoamperometri deneyleri Bölüm 3.1’de belirtilen çözelti içine daldırılmış üç elektrotlu sistem ile gerçekleştirildi. Sabit bir potansiyelde akımın zamanla değişimi incelendi. Çalışma elektrotu olarak kullanılan CHI 102 platin disk elektrot deneye başlamadan önce yüzeyindeki oksit ve kirlerden arındırıldı, sonra referans elektrot (Ag/Ag^+ elektrotu) ve karşıt elektrot (Pt tel) ile birlikte üçlü elektrot sistemi kuruldu. Çözeltiden ve çözelti yüzeyinden argon gazı geçirilerek ortamdan oksijen uzaklaştırıldı. Daha sonra dönüşümlü voltametri deneylerinde belirlenen pik potansiyelleri esas alınarak, başlangıç ve uygulama potansiyelleri belirlendi. Buna göre, pik potansiyellerinden daha pozitifte (yani artık akım bölgesindeki farklı potansiyeller) uygun bir potansiyel başlangıç potansiyeli olarak seçildi, kinetik bölge ile sınır akımı bölgelerinden farklı potansiyeller de uygulama potansiyeli olarak belirlendi. Bu deneyler sonucu elde edilen $i-t^{-1/2}$ grafiklerinin eğimleri ve kolerasyon katsayıları hesaplandı.

Standart referans madde olan ferrosen için Baranski yöntemi ile difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron sayısı kullanılarak Cottrell eğimi (S_s) bulundu. Kronoamperometri deneylerinden elde edilen Cottrell eğimlerinin ortalaması alınarak, sentezlenen her bir madde için elektrot tepkimesinde aktarılan elektron sayıları (n) ve difüzyon katsayıları (D) hesaplandı.

3.8.2. Ultra mikro disk elektrot ile Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Çalışmaları

Bu çalışmada, 0.1 M destek elektrolit (TBA TFB nin dimetil sülfoksit (DMSO) çözeltisi) ortamında, 25 μm çapında CHI 108 marka ultra mikro platin disk elektrot kullanılarak, sentezlenen her bileşiğin 1mM derişiminin doğrusal taramalı voltametri ile sınır akımları kaydedildi. Her bir madde için dört kez UME sınır akımı ölçülmüş ve bu değerlerin ortalamaları alınarak n ve D değerleri hesaplandı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Spektroskopik Verilerin Değerlendirilmesi

Sentezlenen formazanların spektroskopik bulgularının sonuçları ile hedeflenen maddelerin sentezlendiği görüldü. Ayrıca sentezlenen boyar maddelerin erime noktası, renk gibi fiziksel özellikleri de spektroskopik verileri desteklemektedir. Formazanlara bağlanan substitue grupların elektron salıcı veya çekici özelliklerinin ve absorpsiyon dalga boyları($\lambda_{\max}$) ile uyumlu olduğu gözlemlendi.

4.1.1.Elementel Analiz

Çizelge 4.1’de verilen deneysel elementel analiz sonuçları ve hesaplanan teorik elementel analiz sonuçları hedeflenen maddelerin sentezlendiğini doğrulamaktadır.

Çizelge 4.1. Sentezlenen formazanların elementel analiz sonuçları

Sentezlenen Formazanlar	Kütlece %					
	C* _{deneysel}	C _{hesaplanan}	N* _{deneysel}	N _{hesaplanan}	H* _{deneysel}	H _{hesaplanan}
<i>TFF</i> ($C_{19}N_4H_{16}$)	75.68	76.00	18.37	18.67	5.297	5.330
<i>1 Nolu</i> ($C_{20}N_5O_2H_{19}$)	67.77	66.48	18.51	19.39	5.624	5.260
<i>2 Nolu</i> ($C_{20}N_5O_2H_{19}$)	66.85	66.48	16.72	19.39	5.297	5.260
<i>3 Nolu</i> ($C_{20}N_5O_2H_{19}$)	66.46	66.48	15.61	19.39	5.408	5.260

*LECO-CHNS-932 cihazı ile TÜBİTAK ATAL laboratuvar sonuçları

4.1.2. İnfrared Analiz

Çizelge 4.2’de *TFF* ve sübsitütie formazanlara ait Ek 1 ve Ek 2 de verilen IR spektrumlarının sonuçları verildi. Fonksiyonel gruplar ve bulundukları frekanslar Çizelge 4.2’de karşılaştırıldı.

Çizelge 4.2. Sentezlenen formazanların IR analiz sonuçları*

Sentezlenen Formazan	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)						
	C=N	C=C	Aromatik C-H	Aromatik C=C	N-H	N=N	C-N-N-C titreşimi
<i>TFF</i>	1515	1610	3050-3100	1610	3078	1355	910-930
<i>1 Nolu</i>	1700	1590	3010	1600-1610	3200-3400	1112-1198	720-900
<i>2 Nolu</i>	1692	1610	3000	1590-1603	3300-3500	1110-1220	710-885
<i>3 Nolu</i>	1715	1625	3050	1605-1612	3270-3565	1115-1225	730-975

* MATT-SON 100-FT-IR spektrofotometresi ile 4000-400 cm⁻¹ aralığında TÜBİTAK ATAL laboratuvarında yapıldı.

Çizelge 4.2’de verilen IR sonuçları değerlendirildiğinde, *TFF*’ye ait C=N absorpsiyon bandının değerinin 1560 cm⁻¹ olduğu görüldü. Sübsitütie formazanlarda (1-3) C=N frekans değeri 1692-1715 cm⁻¹ aralığında gözlemlendi. C=C grubu ise *TFF*, *1 Nolu*, *2 Nolu*, *3 Nolu* maddeler için sırasıyla 1610 cm⁻¹, 1590 cm⁻¹, 1610 cm⁻¹, 1625 cm⁻¹ frekans değerlerinde gözlenirken, aromatik C=C grubu *TFF*’ye göre en çok kayma değeri *-p* konumunda bulunan *3 Nolu* maddeye ait olup, 1605-1612 cm⁻¹ aralığındadır. N=N grubu sübsitütie formazanlarda 1110-1220 cm⁻¹ frekans aralığında gözlenirken *TFF* için bu değerin 1355 cm⁻¹ olduğu gözlemlendi. N=N grubundaki bu denli kayma sübsitütie formazanların yapısında 5 fenil halkasına bağlı olan aromatik halkadaki N=N den kaynaklandığı sonuçlarla desteklenmektedir. Formazanların yapı iskeletinde spesifik olarak bulunan C-N—C-N titreşim bandının ise her bileşikte bulunduğu ve 700-975 cm⁻¹ değerler aralığında olduğu tespit edildi. Deney sonuçlarının literatürle uyumlu olduğu gözlemlendi [51-53].

4.1.3.Kütle Spektroskopisi Analizi

Sentezlenen formazanların kütle spektrumu sonuçları ile maddelerin hesaplanarak bulunan moleküler kütlelerinin birbiriyle uyumlu olduğu görüldü. Spektrumda görülen birçok pik molekülün ardışık bozunma ürünlerini göstermektedir. Her bir madde için spektroskopik deneysel bulgular ve hesaplanan $m/z(eV)$ değerleri çizelge 4.3 de verildi.

Çizelge 4.3. Sentezlenen formazanların Kütle Spektroskopisi analiz sonuçları *

Sentezlenen Formazanlar	m/z (eV)		
	Temel pik	Molekül piki	Diğer pikler
<i>TFF</i>	229.1	299.1- 300.1	315.2; 286.2; 257.1; 135.9; 93.1
<i>1 Nolu</i>	228.1	362.2	314.1; 229.1; 250.0; 135.0; 94.1; 93.1
<i>2 Nolu</i>	226.1	359.1	322.1; 282.1;227.0; 255.1; 94.1
<i>3 Nolu</i>	226.1	362.1	322.1; 227.0; 122.1; 94.1

*Analizler AGILENT 1100 MSD cihazı ile Tübitak Atal laboratuvarında yapıldı.

Çekimler sonucu elde edilen spektrumlarda yüzde bolluğu fazla olan pik temel pik olarak, molekül piki ise gerçek molekül piki olarak Çizelge 4.3’de verildi.

TFF’nin kapalı formülü $C_{19}N_4H_{16}$ olup, hesaplanan değer 300 g mol^{-1} , molekül piki 299.1-300.1 eV da okundu. Ayrıca 105.1 eV da okunan değer, yapıda $C_6N_2H_5$ varlığının kanıtıdır.

Sübsitütie formazanların kapalı formülleri ($C_{20}N_5O_2H_{19}$) olup, molekül piki 359.1-362.2 aralığında (hesaplanan 361 g mol^{-1}) olup molekülün formülü ile uyumludur. Sübsitütie formazanlarda okunan temel pik ise; yapıdan $C_7N_2OH_7$ ’nin ayrılması ile gözlenen piktir. Bu bileşiklerde spesifik olarak bulunan sübsitütientin varlığı ise; 94.1-93.1 aralığında (hesaplanan 93 g mol^{-1}) gözlenen $C_5N_2H_5$ ’e ait piktir. Çizelge 4.3’de okunan değerler bileşiklerin formülleri ve yapılarıyla uyumludur.

4.1.4. ¹H-NMR Analizi

Tübitak ATAL laboratuvarlarında Bruker AVANCE DPX- 400 MHz spektrofotometreleri kullanılarak CDCl₃ ve d₆-DMSO (10⁻⁴ mol L⁻¹) çözeltileri içerisinde ¹H-NMR analizlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4 de verildi.

Çizelge 4.4. Sentezlenen formazanların ¹H-NMR analizi sonuçları

Sentezlenen Formazanlar	δ (ppm)		
	Aromatik H	Azo H	Diğer H
<i>TFF</i>	9.01-7.08 (15H)	1,54 (1H)	————
<i>1 Nolu</i>	8.03-6.6 (12H)	1.6-2.54 (1H)	4.2-3.2 (6H)
<i>2 Nolu</i>	8.9-6.1 (12H)	2,08-2.20 (1H)	3.9-3.2 (6H)
<i>3 Nolu</i>	8.3-6.5 (12H)	2.00-2.10 (1H)	3.9-3.3 (6H)

Çizelge 4.4 de verilen ¹H-NMR değerleri incelendiğinde, *TFF*'de bulunan aromatik hidrojenlerin 9.01-7.08 ppmde, N-H da bulunan azo hidrojenin sinyalinin ise;1.54 ppm olduğu görüldü. *1 Nolu*, *2 Nolu*, *3 Nolu* sübsitütie formazanlarda ise aromatik hidrojenlerin sırasıyla 8.03-6.6 ppm, 8.9-6.1 ppm ve 8.3-6.5 ppm aralığına kaydığı gözlemlendi. Sübsitütie formazanlarda fenil gruplarına bağlı elektron salıcı –OCH₃ fonksiyonel grupların varlığından dolayı fenil halkalarının elektron yoğunluğu *TFF*'ye göre daha fazladır. Bu durum sübsitütie formazanlarda perdeleme etkisinin azalmasıyla sinyallerin daha düşük değer alıp, daha yüksek alana kaymasıyla uyum içindedir.

Sübsitütie formazanlarda N-H da bulunan azo hidrojenlerin sinyalleri sırasıyla; 1.6-2.54 ppm, 2,08-2.20 ppm ve 2.00-2.10 ppm aralığında gözlemlendi. Bu bileşiklerde fonksiyonel grup olarak bulunan 2-hidrazinopiridin halkasında bulunan azotun elektron salıcı özelliğinden dolayı perdelemeye etkisi –OCH₃ grubuna göre daha az etkilendiğinden daha düşük frekansa yani daha yüksek alana kayma gözlenmiştir. Sonuçlar formazanların yapılarıyla uyumludur.

4.1.5. ^{13}C -NMR Analizi

Tübitak ATAL laboratuvarlarında 100 MHz spektrofotometreleri kullanılarak CDCl_3 ve d_6 -DMSO ($10^{-4} \text{ molL}^{-1}$) çözeltilerinde yapılan ^{13}C -NMR analizi sonuçları çizelge 4.5 de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Sentezlenen formazanların ^{13}C -NMR Analiz Sonuçları

Sentezlenen Formazanlar	ppm	
	İmino-C (C=N)	Diğer karbonlar
<i>TFF</i>	148.80	144.53; 144.12; 137.88;128.87;128.85;127.83;127.13;126.15; 125.49;118.20;115.08;114,28 (total 13C)
<i>1 Nolu</i>	148.20	139.31; 138.26; 128.537;127.85;115.03; 114.68; 114.52; 106.625; 69.34; 55.65; 40.61; 40.19;39.98;39.78; 39.57;24.17 (total 18C)
<i>2 Nolu</i>	149.19	148.85; 148.62;144.62; 143.70;139.090;138.87;135.05; 133.85; 130.71;127.85;118.48;114.74;110.51;105.925; 33.81;30.70;27.10 (total 18C)
<i>3 Nolu</i>	148.53	148.18; 147.41;146.98;139.106;128.82; 125.49; 118.28; 115.07;114.27; 108.27;87.412;68.81; 58.04;40.28; 39.86;39.44; 32.87 (total 18 C)

Çizelge 4.5 de ^{13}C -NMR değerleri incelendiğinde TFF de 13C sinyali görürülürken, *1 Nolu*, *2 Nolu* ve *3 Nolu* sübsitütie formazanlarda bağlı olan gruplardan dolayı 18C sinyali görüldü. Sübsitütie formazanlarda okunan değerlerin molekülün yapısıyla uyum içinde olduğu görüldü. TFF de iminokarbon piki 148.80 ppm de gözlenirken, *1 Nolu*, *2 Nolu* ve *3 Nolu* bileşiklerde imino-C pikleri sırasıyla 148.20 ppm, 149.19 ppm, 148.53 ppm de görüldü. Piklerdeki farklılık yine bileşiğin yapısında bulunan sübsitütie grupların farklı konumlanmalarıyla açıklanabilir.

4.1.6. UV Analizi

UNICAM UV2-100 UV-visible spektrofotometre kullanılarak 1 cm kuarts hücre ve DMSO (10^{-5} mol L⁻¹) çözeltisinde, 250-600 nm arası taranarak yapılan UV analizlerinde elde edilen spektrumlarının sonuçları çizelge 4.6 da verildi.

Çizelge 4.6. Sentezlenen formazanların UV analiz sonuçları

Sentezlenen Formazanlar	Çözücü ve $\lambda_{\max}$ (nm)			
	Aseton	Benzen	Metanol	Dimetilsülfoksit
1 Nolu	389;470	482	465	477
2 Nolu	479	484	471	-
3 Nolu	473	478	466	473
TFF	482	490	482	530;534

Bu çalışmada formazanlar üzerine bağlı bulunan sübstitüentlerin, absorpsiyon $\lambda_{\max}$ değerleri üzerine etkileri araştırıldı. Ayrıca, absorpsiyon $\lambda_{\max}$ değerlerine çözücü etkisini araştırmak amacıyla deneyler, farklı polaritede, dört ayrı çözücü ile tekrarlandı. TFF kodlu madde substituentsizdir, 1,3,5-konumlarında sadece fenil halkası bulunmaktadır ve karşılaştırma maddesi olarak sentezlenmiştir. Diğer 1, 2 ve 3 numaralı maddelerde 3-konumunda *p*-OCH₃ fenil grubu, 5-konumunda piridin halkası bulunmaktadır. Bu gruplar her üç madde de sabittir. Değişen yalnızca 1-fenil halkasıdır. Şöyleki OCH₃ grubu, 1-fenil halkasının *orto*(1), *meta* (2), *para*(3) konumlarında bulunmaktadır. Bu durumda her üç madde arasında, absorpsiyon $\lambda_{\max}$ değerleri arasındaki farklılık, sadece OCH₃ grubunun halkadaki konumundan kaynaklanır. TFF'nin diğer maddeler ile ilişkisinde ise; iki metoksi grubu ve bir piridin halkasının toplam etkisi tartışılmalıdır.

Çizelge 4.6 da görüldüğü gibi; 1-fenil halkasının *orto*, *meta* *para* konumlarında OCH₃ grubunun bulunduğu, 1, 2, 3 numaralı maddelerin her üçünde de $\lambda_{\max}$ değerleri, substituentsiz olan TFF $\lambda_{\max}$ değerlerine göre daha küçük dalga boyuna kaydığı gözlenmektedir. Çizelge 4.6 da görüldüğü gibi; aseton çözücüsünde TFF'nin $\lambda_{\max}$

değerleri 482 nm iken, 1,2,3 numaralı formazanlarda sırasıyla 470, 479, 473 nm değerlerinde, metanol çözücüsünde *TFF*'nin $\lambda_{\max}$ değerleri 482 nm iken, 1,2,3 numaralı formazanlarda 465, 471, 466 nm değerlerinde, DMSO çözücüsünde *TFF*'nin $\lambda_{\max}$ değerleri 530, 534 nm de iki pik olarak gözlenirken, 1, 2, 3 numaralı formazanlarda 477, 479, 473 nm değerlerinde, benzen çözücüsünde *TFF*'nin $\lambda_{\max}$ değerleri 490 nm iken, 1, 2, 3 numaralı formazanlarda 482, 484, 478 nm değerlerinde gözlemlendi. Tüm çözücülerde substitute formazanlarda absorpsiyon $\lambda_{\max}$ değerlerinin daha kısa dalga boyunda olması şöyle açıklanabilir: 3-fenil halkasının para konumunda OCH_3 grubu bulunduğu gibi oksijenin elektronegatifliğinin karbondan yüksek olması nedeniyle fenil halkasından, dolayısıyla sistemden elektron çeker. Diğer taraftan oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerini halkaya vererek elektron salıcı özellik göstermektedir ve bu iki etki birbirine ters yönlüdür. Bu nedenle ancak halkadaki konumuna göre bu iki etkiden biri veya diğeri çok az da olsa etkili olabilir. Diğer taraftan, 5-fenil halkasında bulunan azot atomunun karbon atomundan daha elektronegatif olması nedeniyle, piridin halkası elektron çekicidir. Bilindiği gibi elektron çekici gruplar absorpsiyon $\lambda_{\max}$ değerlerini düşük dalga boyuna kaydırmaktadır. Demekki elde edilen $\lambda_{\max}$ değerleri, çalışılan formazanların yapılarına uygundur [47,51].

Bu çalışmada çözücünün absorpsiyon spektrumuna etkisini aydınlatmak amacıyla dört farklı çözücü ile de spektrumlar alındı. Çizelgeden görüldüğü gibi, $\lambda_{\max}$ değerleri çözücü ile değişmektedir. Metanol ile asetonun polariteleri birbirine yakındır. Bu nedenle de $\lambda_{\max}$ değerleri de birbirine yakın beklenir, gözlenen değerler de bu duruma uygundur. DMSO nun polaritesi oldukça yüksektir. Bu nedenle $\lambda_{\max}$ değerlerini daha yüksek değerlere kaydırması beklenir. *TFF* de bu durum beklendiği gibi ise de substitute formazanlarda beklendiğinden daha düşüktür. Bu sonuçlar maddelerimizin polar olmadığını şeklinde yorumlanabilir. Bu durum benzen çözücüsü içinde $\lambda_{\max}$ değerlerinin daha uzun dalga boyunda olması ile de uyumludur.

Bilindiği gibi birçok boyar madde temel halde, uyarılmış halden daha az polardır. Öyle ki, polar protik veya aprotik çözücüler temel hale göre uyarılmış hali daha kararlı kılar. Bu nedenle HOMO ile LUMO arasındaki enerji farkı azalacağından, absorpsiyon $\lambda_{\max}$ değerlerinin büyümesi beklenir. Apolar çözücülerde bunun tersi durum söz konusudur. Sonuç olarak; adsorpsiyona sebep olan elektronik geçişin çözücü polaritesinin artması ile

daha kısa dalga boyuna kayması sebebiyle bu geçiş büyük ihtimalle $n-\pi^*$ elektronik geçiştir.

4.2. Voltametrik Bulgular

Bu çalışmada sentezlenen formazanların dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve ultra mikro disk elektrot ile lineer taramalı voltametri çalışmaları yapıldı.

4.2.1. Çözücü ve Destek Elektrolitin Tespiti

Sentezlenen formazanlar sulu ortamda neredeyse hiç çözünmediklerinden ayrıca sulu ortamda solvatize iyonların varlığının etkileri sebebiyle susuz ortamda çalışmak tercih edildi. Susuz ortamda iletkenliği sağlamak ve aynı zamanda ortamın iyon şiddetini ayarlamak amacıyla destek elektrolit kullanıldı. Sentezlenen formazanların tamamı için ortak çözücü olarak dimetilsülfoksit (DMSO) ve destek elektrolit olarak da 0,1 M tetrabütilamonyum tetrafloraborat (TBA TFB) kullanıldı. Çözeltide çözünmüş oksijen -0,2 V ile -1,2V civarında (elektrolit ortamına göre değişir) indirgenme pikine sahip olduğundan ortamdaki uzaklaştırmak gerekir. Bunun için voltamogramlar alınmadan önce argon gazı geçirilerek çözünmüş oksijen uzaklaştırıldı.

4.2.2. Dönüşümlü Voltametri (CV) Sonuçları

Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal davranışlarını araştırmak için; her bir maddenin (-1.6)-(0.0) V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramı alınarak, indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri belirlendi ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7- 4.10 da verildi.

Elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrot tepkimelerinin difüzyon, adsorpsiyon ya da kinetik kontrollü olup olmadığını belirlemek için farklı tarama hızlarında voltamogramlar alındı. Dönüşümlü voltametri(CV) ile elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal ve kimyasal tepkimelerin oluş sıralarının belirlenmesi (EC, CE, ECE mekanizmaları) de amaçlandı.

Elektrokimyasal davranışların birbirleriyle kıyaslanmasında referans madde olarak 1,3,5-trifenilformazan (sübsitüentsiz) alınmıştır. Ayrıca 1 Nolu, 2 Nolu, 3 Nolu maddelerin yapılarında bulunan 5 konumuna bağlı olan $-\text{OCH}_3$ sübstitüentinin $-o$, $-m$, $-p$ konumunun pik potansiyellerine etkileri tartışıldı.

Çizelge 4.7. 1,3,5-trifenilformazanın (TFF) Pt disk elektrotta, DMSO ortamında tarama hızına bağlı CV sonuçları

Tarama hızı v (V/s)	E_p^a (mV)	I_p^a (μ A)	E_p^k (mV)	I_p^k (μ A)	I_p^a/I_p^k	Akım Fonksiyonu ($I_p^k/v^{1/2}$)
0.05	-	-	-1235	2.97	-	-
0.10	-	-	-1245	3.48	-	-
0.15	-	-	-1266	3.80	-	-
0.20	-1294	1.10	-1276	5.06	0.22	2.50
0.25	-1279	2.81	-1284	8.32	0.33	5.63
0.50	-1251	5.26	-1290	11.17	0.47	7.44
1.00	-1242	7.91	-1317	13.05	0.60	7.91
2.00	-1215	12.95	-1332	20.89	0.62	9.16

Çizelge 4.8. 1-(*o*-metoksifenil)-3-(*p*-metoksifenil)-5-(2-piridinil)formazanın (1 Nolu)

Pt disk elektrotta, DMSO ortamında tarama hızına bağlı CV sonuçları

Tarama hızı v (V/s)	E_p^a (mV)	I_p^a (μ A)	E_p^k (mV)	I_p^k (μ A)	I_p^a/I_p^k	Akım Fonksiyonu ($I_p^k/v^{1/2}$)
0.05	-1093	0.40	-1237	4.62	0.10	1.80
0.10	-1098	1.12	-1259	6.54	0.17	3.54
0.15	-1147	7.04	-1266	7.70	0.91	18.18
0.20	-1125	8.41	-1268	8.66	0.97	18.80
0.25	-1126	9.36	-1271	9.55	0.98	18.72
0.50	-	-	-1281	11.11	-	-
1.00	-	-	-1332	13.10	-	-
2.00	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.9. 1-(*m*-metoksifenil)-3-(*p*-metoksifenil)-5-(2-piridinil)formazanın (2 Nolu)

Pt disk elektrotta, DMSO ortamında tarama hızına bağlı CV sonuçları

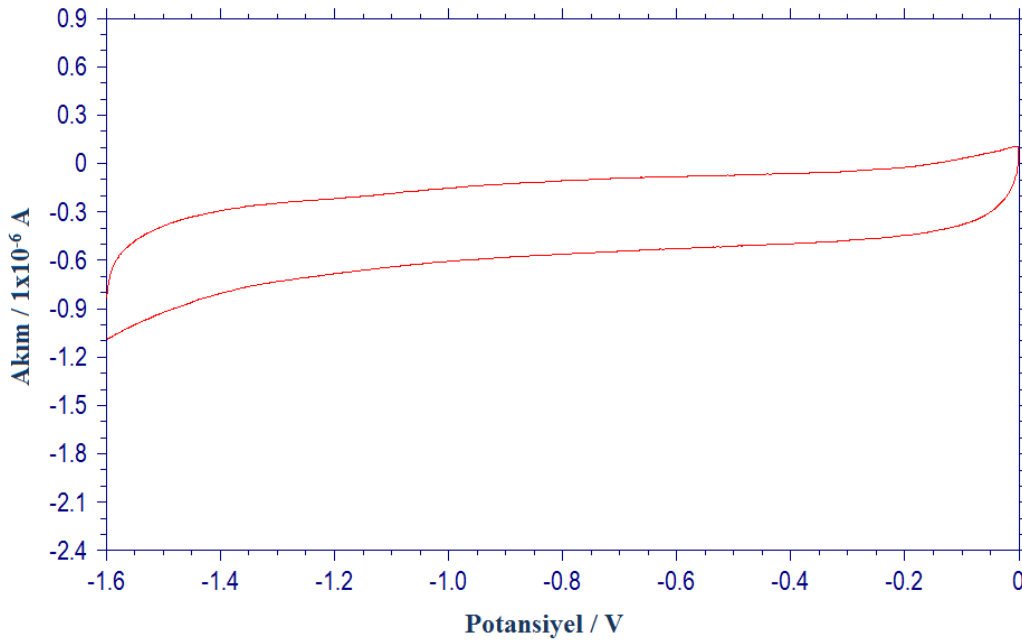
Tarama hızı v (V/s)	E_p^a (mV)	I_p^a (μ A)	E_p^k (mV)	I_p^k (μ A)	I_p^a/I_p^k	Akım Fonksiyonu ($I_p^k/v^{1/2}$)
0.05	-1203	1.12	-1245	4.65	0.14	5.01
0.10	-1013	1.08	-1250	6.34	0.17	3.41
0.15	-999	2.31	-1255	7.70	0.30	5.96
0.20	-968	7.65	-1261	8.41	0.91	17.10
0.25	-937	9.13	-1263	9.41	0.97	18.26
0.50	-865	10.15	-1279	10.36	0.98	14.35
1.00	-819	13.28	-1295	13.5	1.02	13.28
2.00	-785	16.14	-1325	14.94	1.08	11.41

Çizelge 4.10.1-(*p*-metoksifenil)-3-(*p*-metoksifenil)-5-(2-piridinil)formazanının(3 Nolu)

Pt disk elektrotta, DMSO ortamında tarama hızına bağlı CV sonuçları

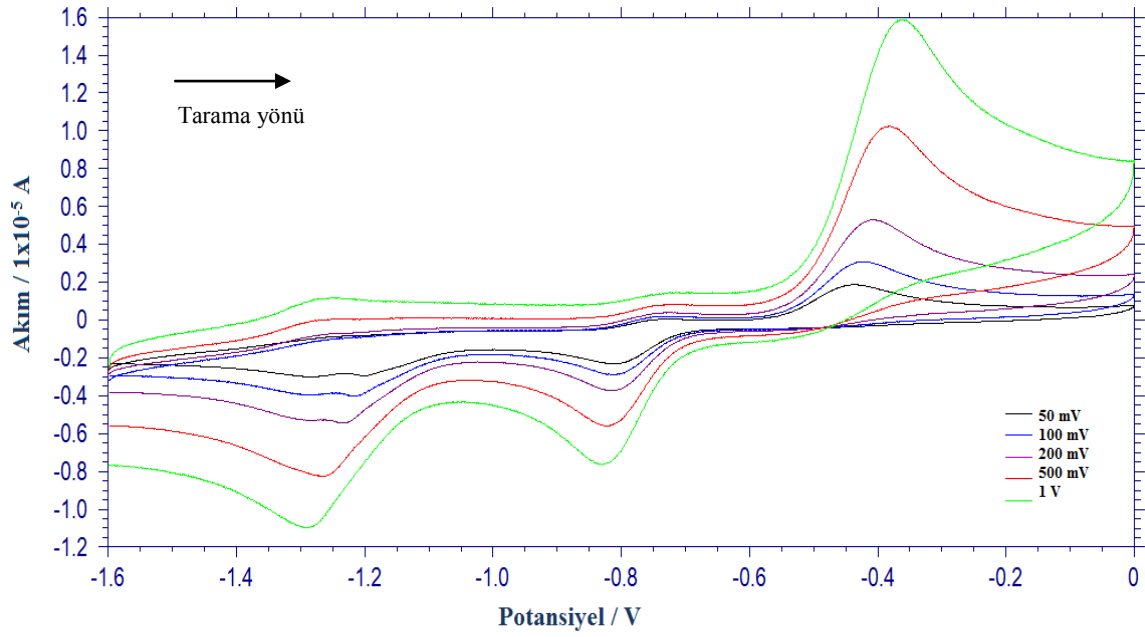
Tarama hızı v (V/s)	E_p^a (mV)	I_p^a (μ A)	E_p^k (mV)	I_p^k (μ A)	I_p^a/I_p^k	Akım Fonksiyonu ($I_p^k/v^{1/2}$)
0.05	-1272	0.75	-1332	4.36	0.17	3.35
0.10	-1274	1.75	-1340	5.91	0.17	5.54
0.15	-1278	2.36	-1342	7.87	0.30	6.09
0.20	-1279	7.18	-1343	7.89	0.91	16.05
0.25	-1279	8.28	-1345	8.45	0.98	16.56
0.50	-1282	10.35	-1347	10.15	1.02	14.63
1.00	-1284	15.18	-1359	13.80	1.10	15.18
2.00	-1287	17.35	-1362	19.06	0.91	12.27

Sentezlenen bileşiklerin voltamogramları alınmadan önce ortamda yalnızca çözücü dimetilsülfoksit (DMSO) ve 0,1 M tetrabütülamonyum-tetrafenilborat (TBA-TFB) ın bulunduğu destek elektrolitin farklı tarama hızlarında voltamogramı alınarak, ortamda oksijenden kaynaklanabilecek safsızlığın kontrolü yapıldı. Destek elektrolitin 100 mV tarama hızında alınan voltamogramı Şekil 4.1 de verildi.

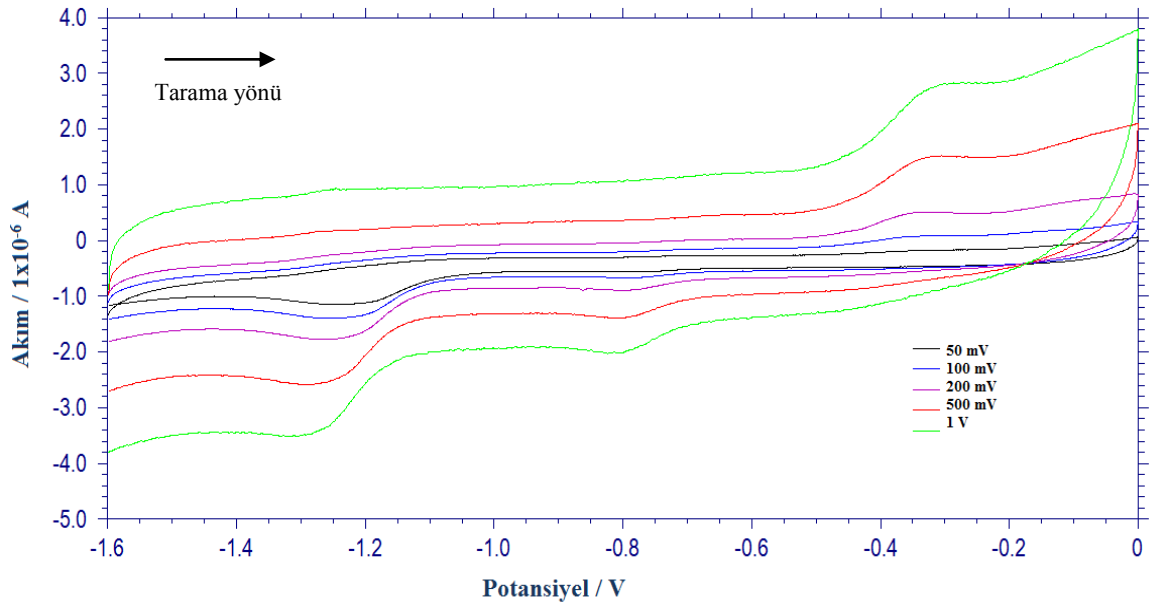


Şekil 4.1. 0,1 M TBA-TFB destek elektrolitinin (DMSO da çözünmüş) 100 mV tarama hızında alınan CV voltamogramı

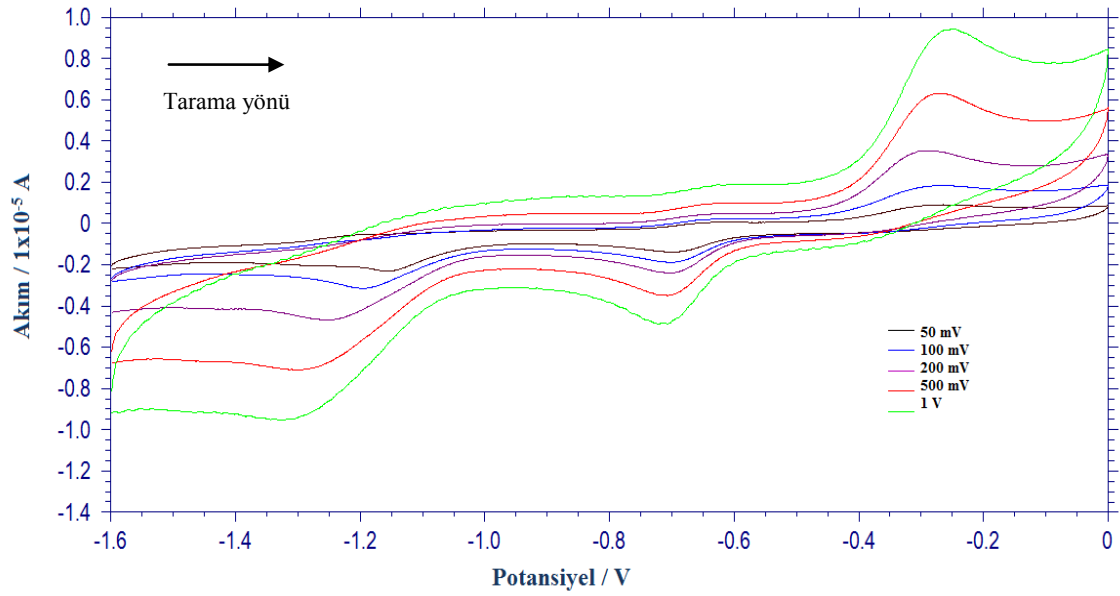
Çizelge 3.1 den de anlaşılacağı üzere sentezlenen *1 Nolu*, *2 Nolu*, *3 Nolu* maddeler kendi içinde $-\text{OCH}_3$ sübsitientinin farklı konumlanmasıyla (*-o*, *-m*, *-p*) potansiyellerde farklılık kazanmıştır. Maddelerin voltamogramlarına tarama hızının etkisini incelemek amacıyla, çözeltilerin, farklı tarama hızlarında (50 mV, 100 mV, 150 mV, 200 mV, 250 mV, 500 mV, 1 V, 2V) voltamogramları alındı. Her madde için farklı tarama hızlarında (50 mV, 100 mV, 200 mV, 500 mV, 1V) alınan voltamogram örnekleri aşağıda verilmiştir. (Şekil 4.2-4.5)



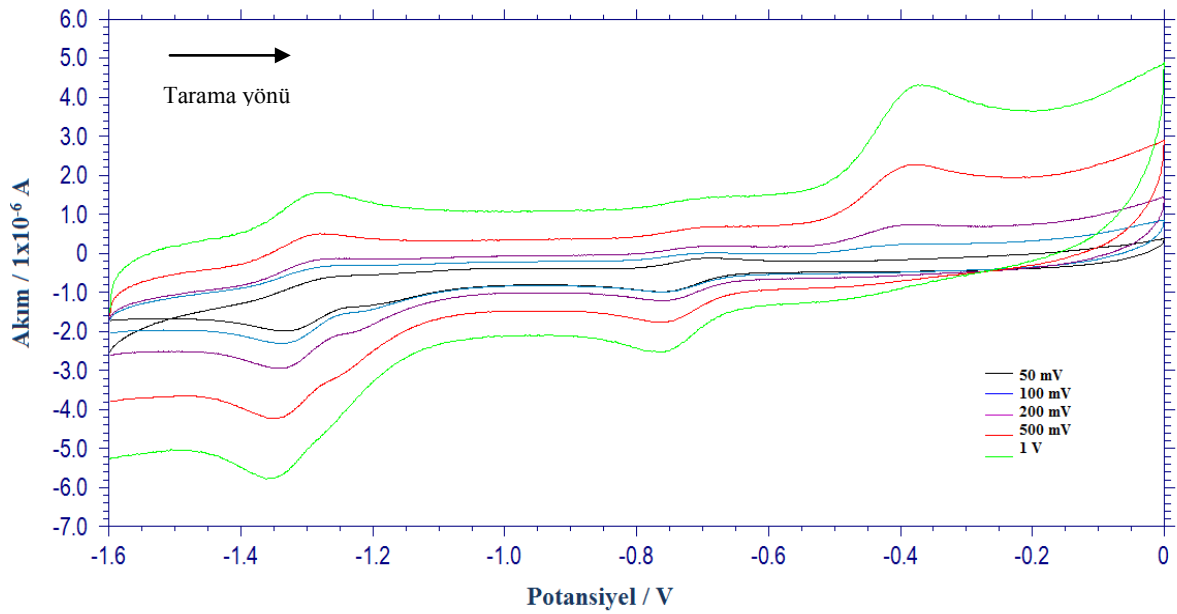
Şekil 4.2. TFF'in (1,3,5-trifenil formazan) (2×10^{-5} M) farklı tarama hızlarında alınan CV voltamogramları (Elektrolit: DMSO da çözülmüş 0.1 M TBA TFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3))



Şekil 4.3. 1 Nolu formazanının (1-(o-metoksifenil)-5-(2-hidrazinopiridil)-3-(p-metoksi)formazan) (2×10^{-5} M) farklı tarama hızlarında alınan CV voltamogramları (Elektrolit: DMSO da çözülmüş 0.1 M TBA TFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3))

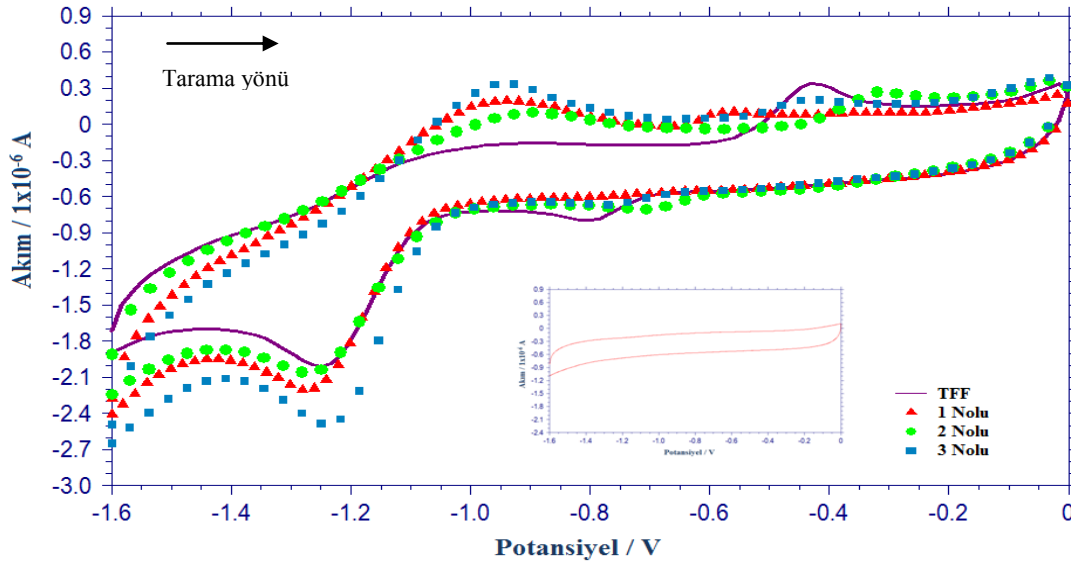


Şekil 4.4. 2 Nolu formazanın (1-(*m*-metoksifenil)-5-(2-hidrazinopiridil)-3-(*p*-metoksi) formazan) (2×10^{-5} M) farklı tarama hızlarında alınan CV voltamogramları (Elektrolit: DMSO da çözülmüş 0.1 M TBA TFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3))



Şekil 4.5. 3 Nolu formazanın (1-(*p*-metoksifenil)-5-(2-hidrazinopiridil)-3-(*p*-metoksi) formazan) (2×10^{-5} M) farklı tarama hızlarında alınan CV voltamogramları (Elektrolit: DMSO da çözülmüş 0.1 M TBA TFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3))

Referans madde olarak kullandığımız *TFF* (1,3,5-trifenil formazan)'nın voltamogramı ile sentezlediğimiz 1 Nolu (1-(*o*-metoksifenil)-3-(*p*-metoksifenil)-5-(2-piridinil)formazan), 2 Nolu (1-(*m*-metoksifenil)-3-(*p*-metoksifenil)-5-(2-piridinil)formazan) ve 3 Nolu (1-(*p*-metoksifenil)-3-(*p*-metoksifenil)-5-(2-piridinil) formazan bileşiklerinin 50 mV tarama hızında alınan voltamogramları karşılaştırıldı (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. *TFF* ile 1,2,3 Nolu formazanların (2×10^{-5} M) CV voltamogramlarının karşılaştırılması (Elektrolit: DMSO da çözünmüş 0.1 M TBA TFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3), Tarama hızı: 50 mV)

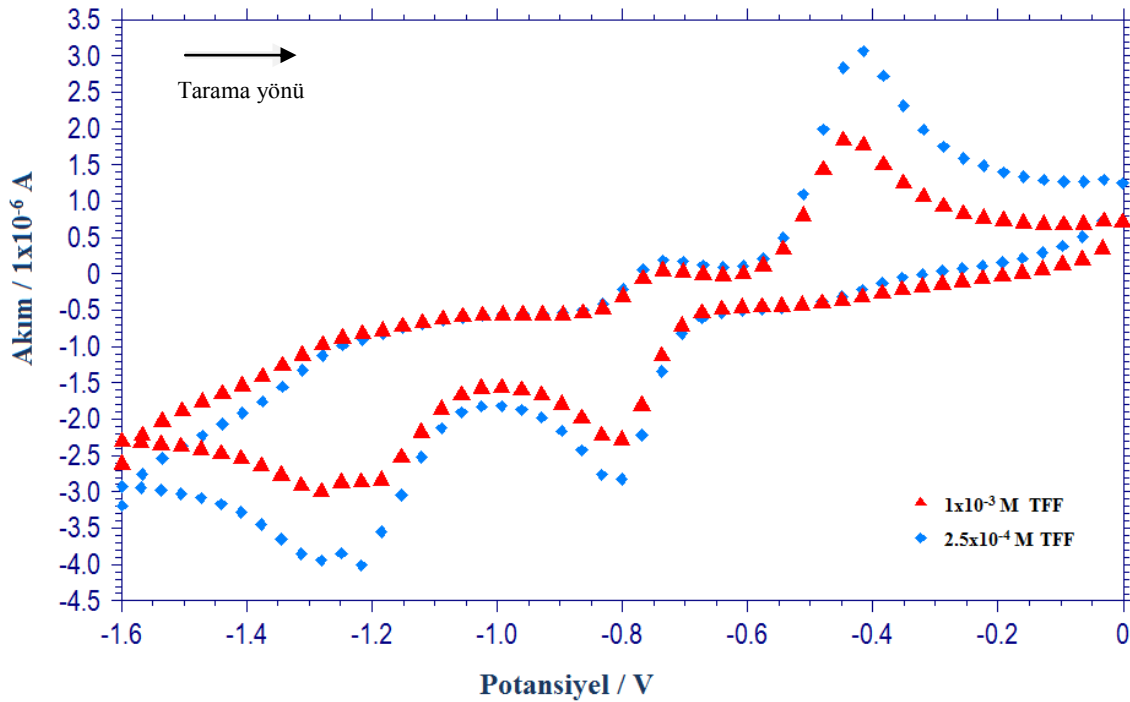
Şekil 4.6 deki voltamogramlar incelendiğinde *TFF*'e göre; 1 Nolu, 2 Nolu, 3 Nolu formazan bileşiklerinin birinci yükseltgenme potansiyellerinin (E_{p1}) daha pozitif kaydı tespit edildi. Ancak 2 Nolu bileşik diğerlerine göre kısmen daha pozitif potansiyelde yükseltgenmiştir. İkinci yükseltgenme potansiyellerinin (E_{p2}) de yine *TFF*'ye göre daha pozitif kaydı ve aynı şekilde 2 Nolu madde için bu kaymanın diğerlerine göre daha pozitif potansiyelde olduğu gözlemlendi. Bu deneysel bulgular molekülün yapısı ile uyumludur.

-*o*-, -*m*-, -*p* konumundaki formazanların yükseltgenme potansiyellerinin *TFF*'ye göre daha pozitif kaymasının nedeni elektron salıcı grupların ($-\text{OCH}_3$) moleküle bağlı olması ile elektron yoğunluğunun artmasıdır. Bu nedenle -*o*-, -*m*-, -*p* konumunda yükseltgenme potansiyelinin daha pozitif kayma sırası; $-m > -o > -p$ olarak değişim göstermektedir. Bu durumu bileşikteki sübstitüentin indüktif etkisi ve yapısıyla açıklamak mümkündür [52,53].

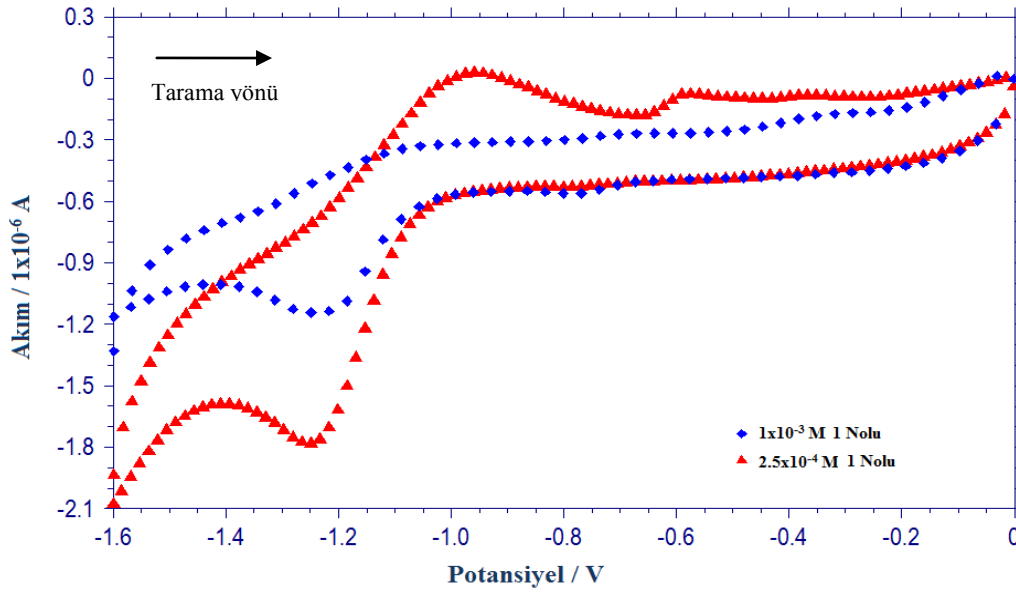
Elektron verici sübsititüent grup ($-\text{OCH}_3$) moleküle meta konumunda bağlı iken, orto ve para konumuna göre daha fazla sterik etki ile grubun halkaya elektron verme eğilimi artar. Bunun sonucunda molekülün yükseltgenmesi (elektron verme) eğilimi artar ve yükseltgenme potansiyeli daha pozitif kayar.

İndirgenme pikleri incelendiğinde de durum farklı değildir. 3 *Nolu* bileşiğin indirgenme potansiyelinin, 1 *nolu* ve 2 *Nolu* bileşiklerin indirgenme pik potansiyellerine göre daha çok negatife kaydığı; 2 *Nolu* maddenin indirgenme pik potansiyelinin ise 3 *Nolu* bileşiğe ve TFF'ye göre aynı sebeplerden dolayı pozitif kaydığı gözlemlendi.

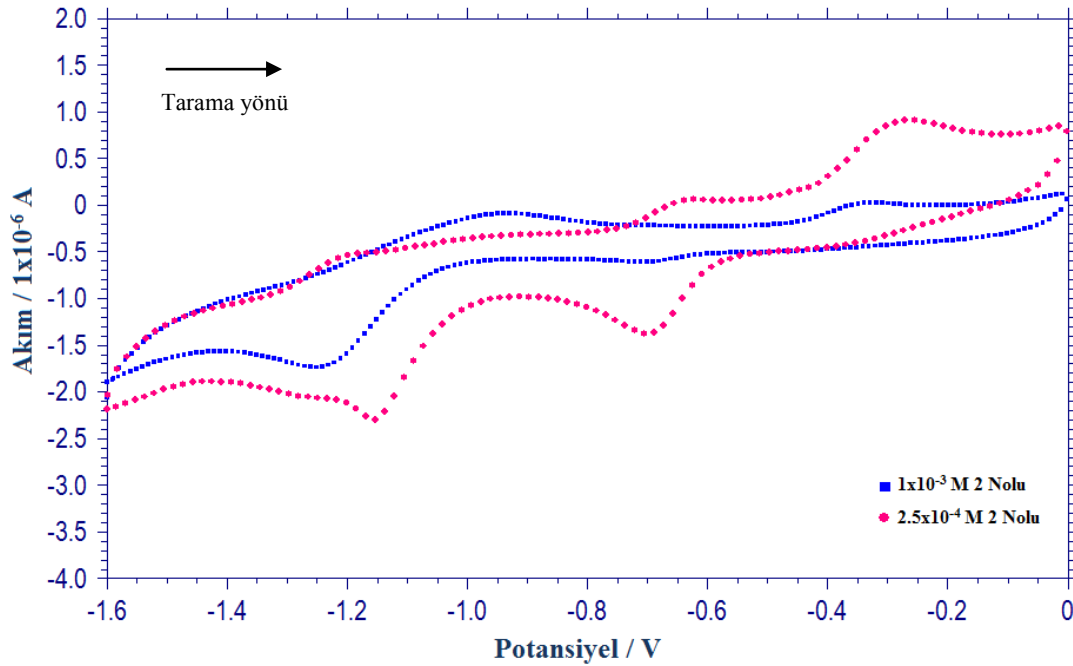
CV tekniği ile ayrıca bileşiklerin yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyellerine derişimin etkisi incelendi. Ortama bileşiğin derişimin on katı kadar olacak şekilde madde ilave edilerek farklı tarama hızlarında voltamogramlar alındı, alınan voltamogramlar incelendi ve sonuçlar tartışıldı. 1×10^{-4} M - 2×10^{-5} M TFF, 1 *Nolu*, 2 *Nolu*, 3 *Nolu* bileşiklerin Ag/Ag^+ (AgNO_3) referans elektrotuna karşı 50 mV tarama hızında alınan voltamogramları sırasıyla şekil 4.7 - 4.10 da verildi.



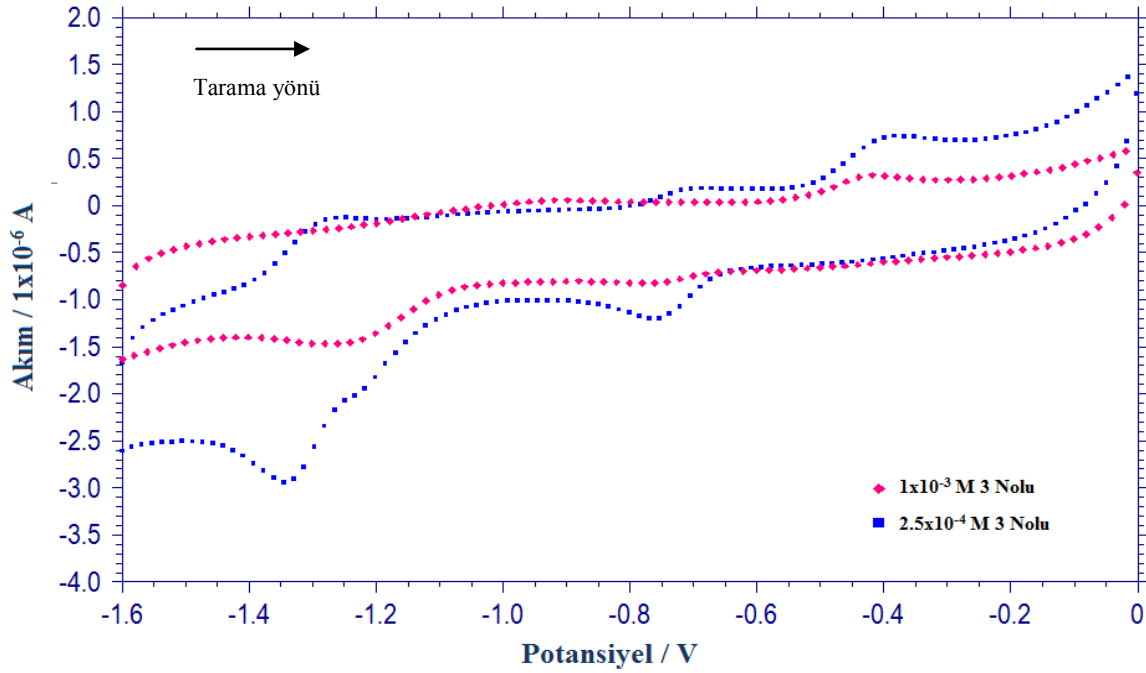
Şekil 4.7. TFF'nin farklı derişimlerde (1×10^{-3} M ve $2,5 \times 10^{-4}$ M) alınan CV voltamogramı (Elektrolit: DMSO da çözünmüş 0.1 M TBATFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3), Tarama hızı: 50 mV)



Şekil 4.8. 1 Nolu formazanın farklı derişimlerde (1×10^{-3} M ve 2.5×10^{-4} M) alınan CV voltamogramı (Elektrolit: DMSO da çözülmüş 0.1 M TBATFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3), Tarama hızı: 50 mV)



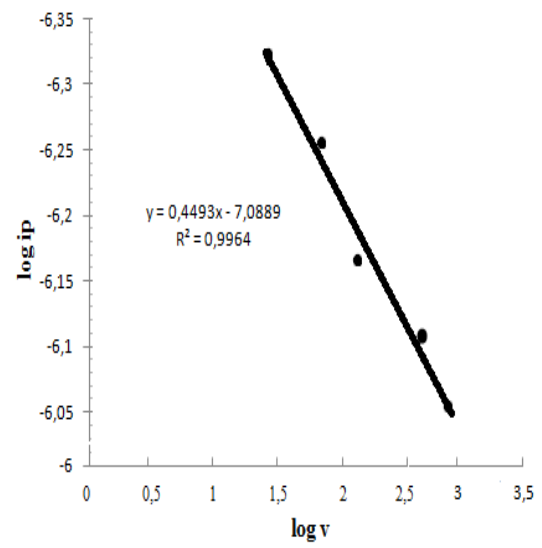
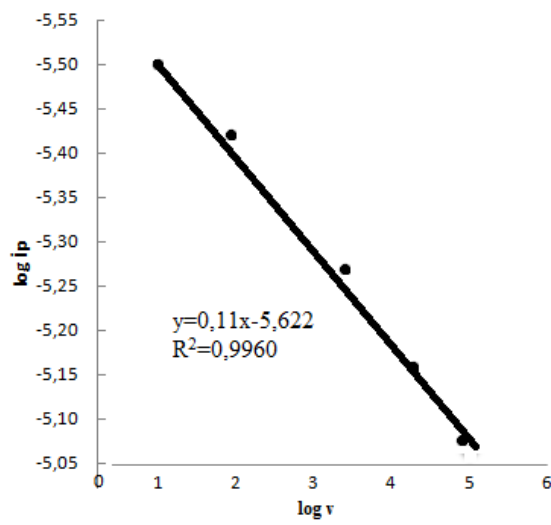
Şekil 4.9. 2 Nolu formazanın farklı derişimlerde (0.1×10^{-3} M ve 2.5×10^{-4} M) alınan CV voltamogramı (Elektrolit: DMSO da çözülmüş TBATFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3), Tarama hızı: 50 mV)



Şekil 4.10. 3 Nolu formazanın farklı derişimlerde (0.1 M $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ve $2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$) alınan CV voltamogramı (Elektrolit: DMSO da çözülmüş TBATFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3), Tarama hızı: 50 mV)

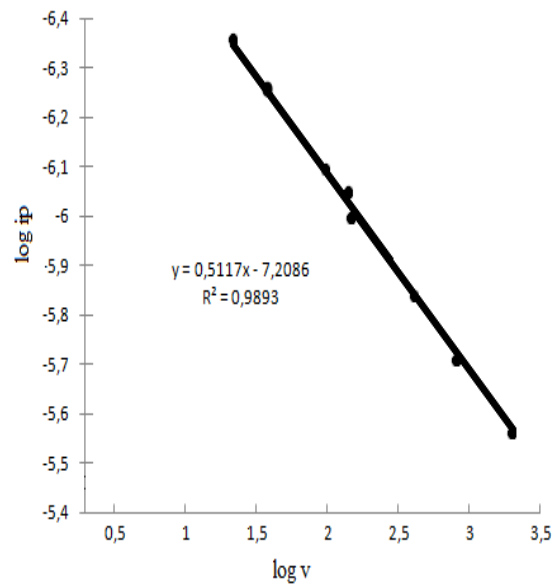
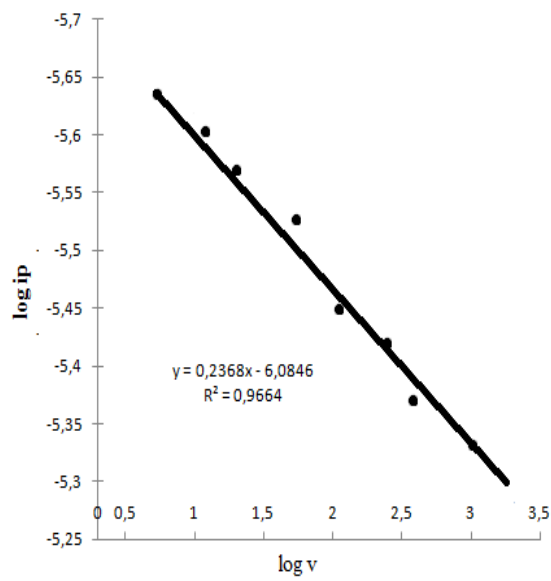
Şekil 4.7- 4.10 daki CV voltamogramları değerlendirildiğinde; aynı tarama hızlarında derişimin artırılmasıyla alınan formazanlara ait anodik ve katodik pik potansiyellerinin arttığı görülmektedir. Şekil 4.9 da 2 Nolu formazana ait CV voltamogramı incelendiğinde ise; ikinci yükseltgenme pik potansiyelinden önce görülen ve derişimin arttırılmasıyla azalan pik, ön görülen adsorpsiyon pikinin varlığını desteklemektedir.

İncelenen formazanların CV voltamogramlarına bakıldığında 1 Nolu formazan için çok küçük bir arka pik gözlemlendi ve bunun bir adsorpsiyon piki olup olmadığı gerekli işlemler ve grafiklerle belirlemek gerekti. Diğer bileşiklerde arka pik ve ön pik gözlenmedi. Adsorpsiyon olayının zayıf da olsa gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için her bileşiğin $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ derişimdeki çözeltilerinin CV voltamogramlarından elde edilen $\log i_p$ değerlerinin $\log v$ ile derişimleri (Ag^+/Ag elektroduna karşı) incelendi, derişimleri gösteren grafikler Şekil 4.11-4.14 verildi.



Şekil 4.11. TFF'nin (1×10^{-3} M) $\log i_p$ - $\log v$ değişimi

Şekil 4.12. 1 Nolu formazanın (1×10^{-3} M) $\log i_p$ - $\log v$ değişimi

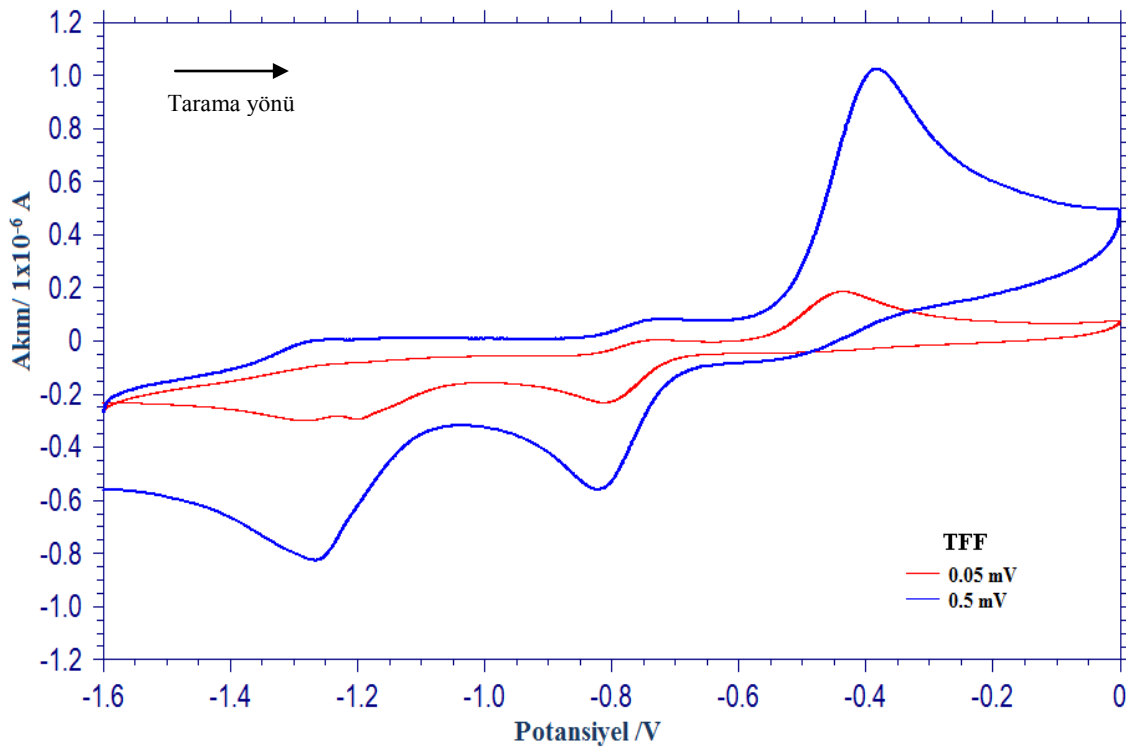


Şekil 4.13.2 Nolu formazanın (1×10^{-3} M) $\log i_p$ - $\log v$ değişimi

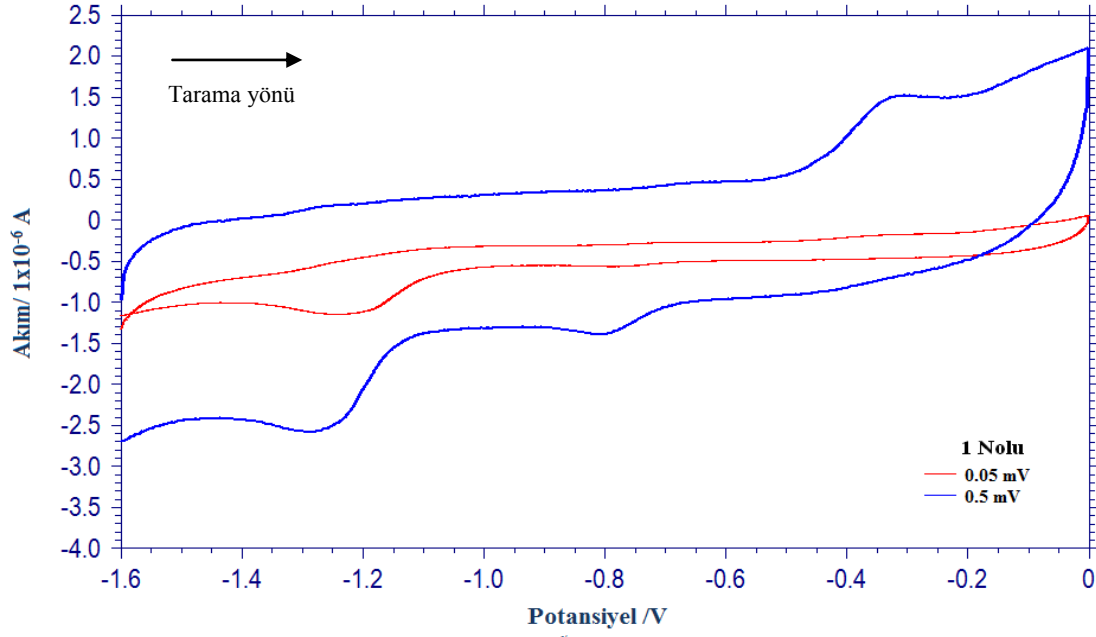
Şekil 4.14. 3 Nolu formazanın (1×10^{-3} M) $\log i_p$ - $\log v$ değişimi

Ürün veya analit, elektrot yüzeyinde adsorbe oluyorsa, CV'de pik akımı tarama hızının karekökü ile orantılı olarak değişmez iken, $\log i_p$ 'nin $\log v$ ile değişimin eğimi 0,5'den büyük olur [34]. Formazanlara ait çizilen grafikler incelendiğinde eğimlerinin 0,5 ve 0,5 den küçük olduğu hesaplandı ve sonuçların literatürle de uyumlu olduğu belirlendi. Buna göre elektrot yüzeyinde gerçekleşen tepkimelerde gözlenen piklerin adsorpsiyon piki olmadığına karar verildi.

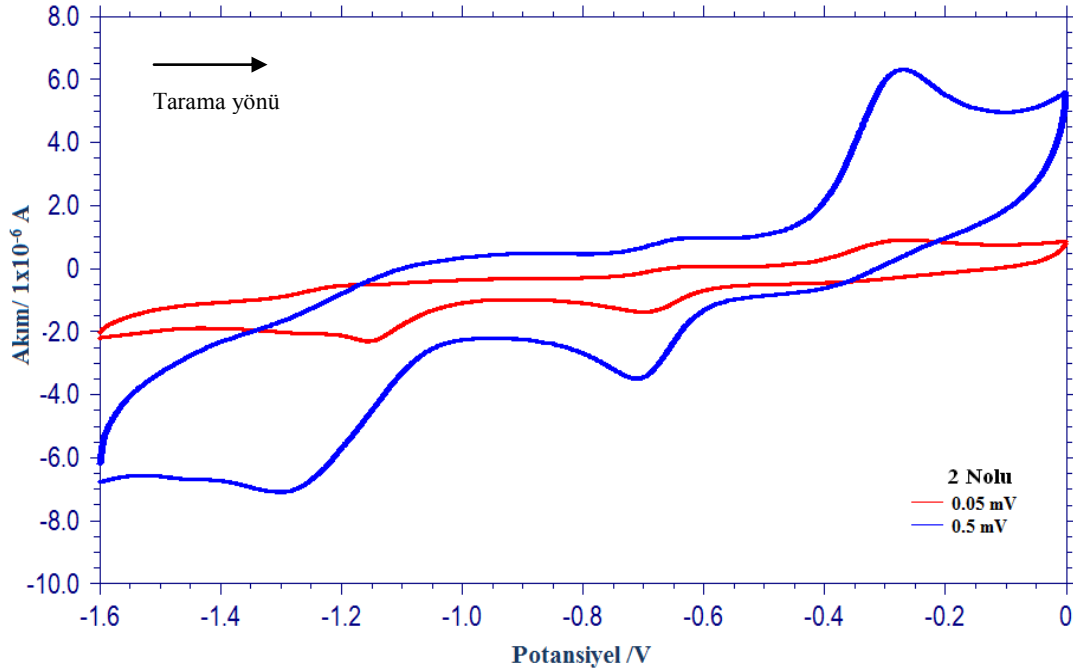
Bu tez çalışmasında incelenen formazanların birbirinden 10 kat farklı tarama hızlarında da ($v=0.05$ V/s ve $v=0.5$ V/s) ve aynı potansiyel aralıklarında taramaları yapıldı ve elde edilen CV voltamogramları Şekil 4.15-4.18 de verildi.



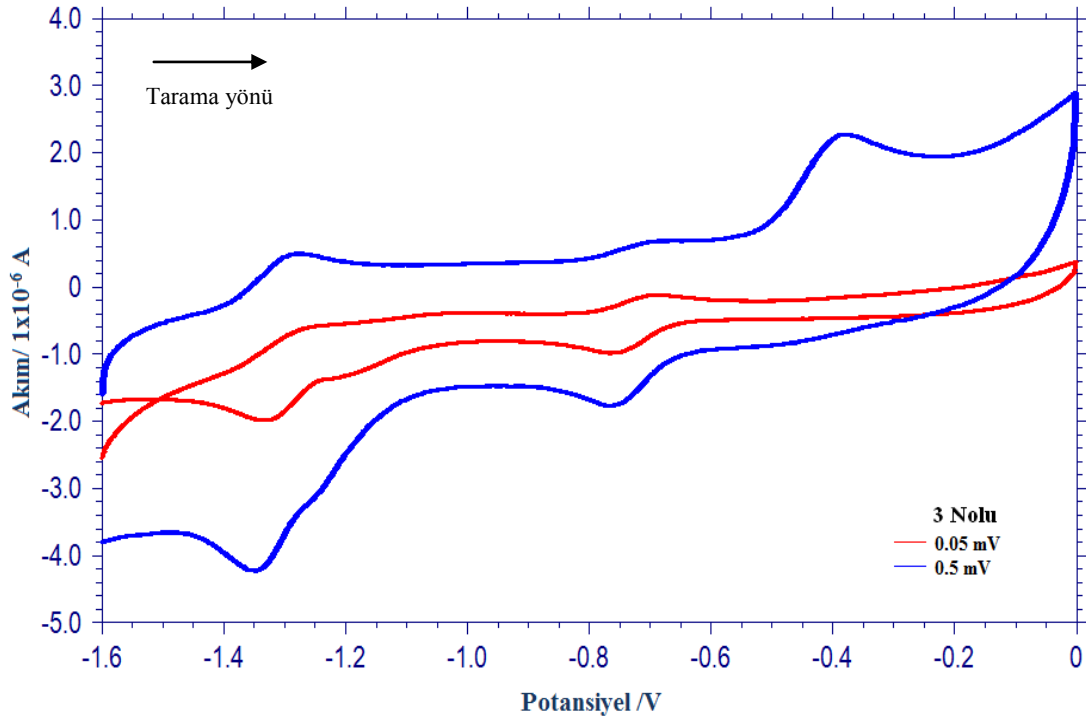
Şekil 4.15. *TFF*'nin 0.05 mV ve 0.5 mV tarama hızlarında alınan CV voltamogramları
(Elektrolit: DMSO da çözülmüş TBATFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3))



Şekil 4.16. 1 Nolu formazanın 0.05 mV ve 0.5 mV tarama hızlarında alınan CV voltamogramları (Elektrolit: DMSO da çözünmüş TBATFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag⁺ (AgNO₃))



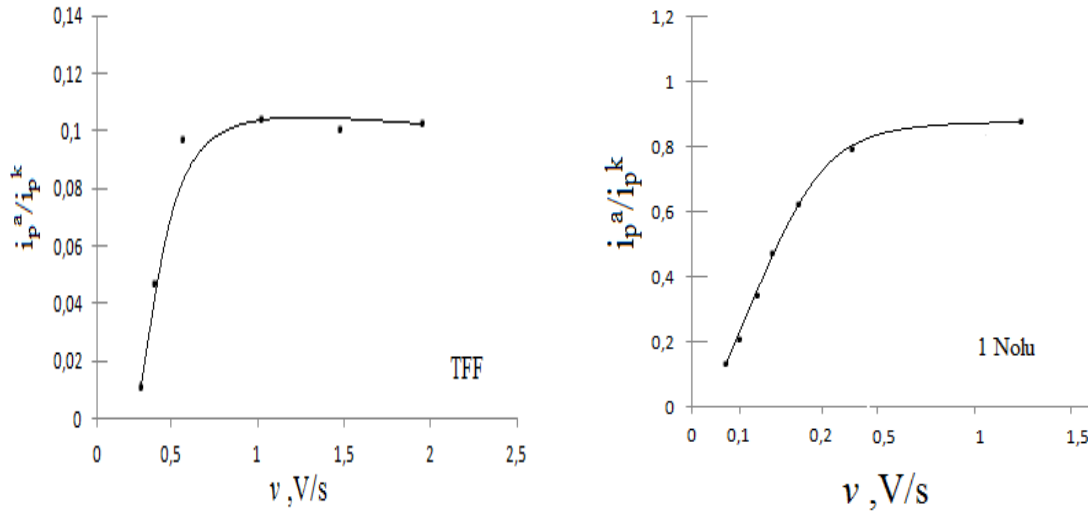
Şekil 4.17. 2 Nolu formazanın 0.05 mV ve 0.5 mV tarama hızlarında alınan CV voltamogramları (Elektrolit: DMSO da çözünmüş TBATFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag⁺ (AgNO₃))



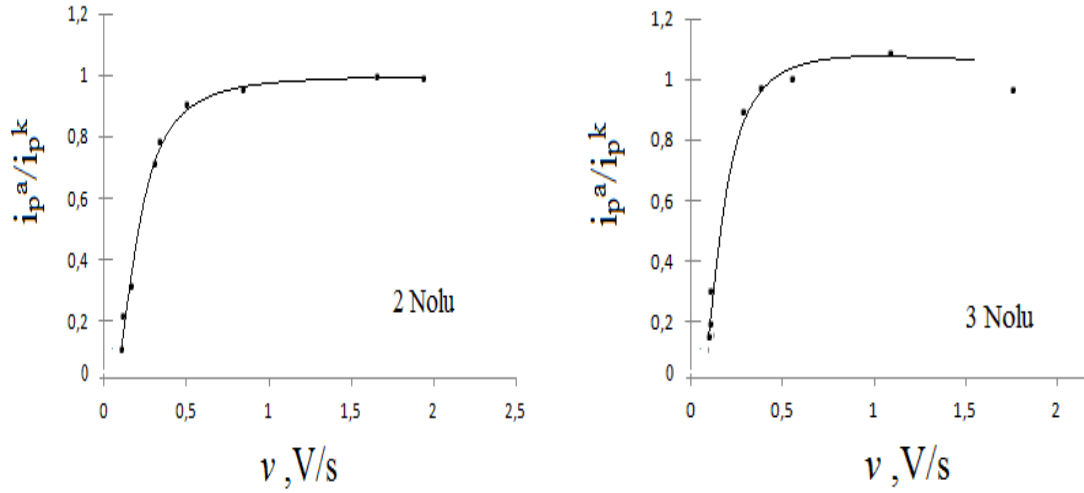
Şekil 4.18. 3 Nolu formazanın 0.05 mV ve 0.5 mV tarama hızlarında alınan CV voltamogramları (Elektrolit: DMSO da çözünmüş TBATFB çözeltisi, Referans elektrot: Ag/Ag⁺ (AgNO₃))

Sübsitütie formazanların bazılarında belirgin katodik pik olmasına rağmen özellikle düşük tarama hızlarında anodik pik gözlenmezken, tarama hızı arttıkça anodik pik gözlenmeye başlanmıştır. Bu durum elektron aktarımını bir kimyasal reaksiyonun takip etmesi sonucunu doğrulamaktadır.

Düşük tarama hızlarında gözlenmeyen anodik pik akımı, tarama hızı ile doğru orantılı olarak artar. Formazanların CV voltamogramlarından elde edilen veriler ışığında çizilen i_p^a/i_p^k değerlerinin tarama hızıyla (v) değişimi şekil 4.19-4.20 de verildi.



Şekil 4.19. *TFF* (1×10^{-3} M) ve *1 Nolu* formazanının (1×10^{-3} M) CV voltamogramlarından elde edilen akım oranlarının (i_p^a/i_p^k) tarama hızıyla(v) ile değişimi



Şekil 4.20. *2 ve 3 Nolu* formazanların (1×10^{-3} M) CV voltamogramlarından elde edilen akım oranlarının (i_p^a/i_p^k) tarama hızıyla(v) ile değişimi

4.2.3. Kronoamperometri Sonuçları (CA)

Potansiyel, dönüşümlü voltametri çalışmaları sonucu elde edilen faradayik akımın henüz meydana gelmediği bir potansiyel değerinden, elektrokimyasal olayın tamamlandığı kabul edilen potansiyel değerine ani olarak değiştirilip, akımın zamana karşı değişimi incelendi. Üç elektrotlu sistemde her bileşik için tespit edilen potansiyel aralığında akımın zamanla değişimi Cottrell eşitliği ile verilmektedir.

Aktarılan elektron sayısı (n) ve difüzyon katsayısının (D) hesaplanması

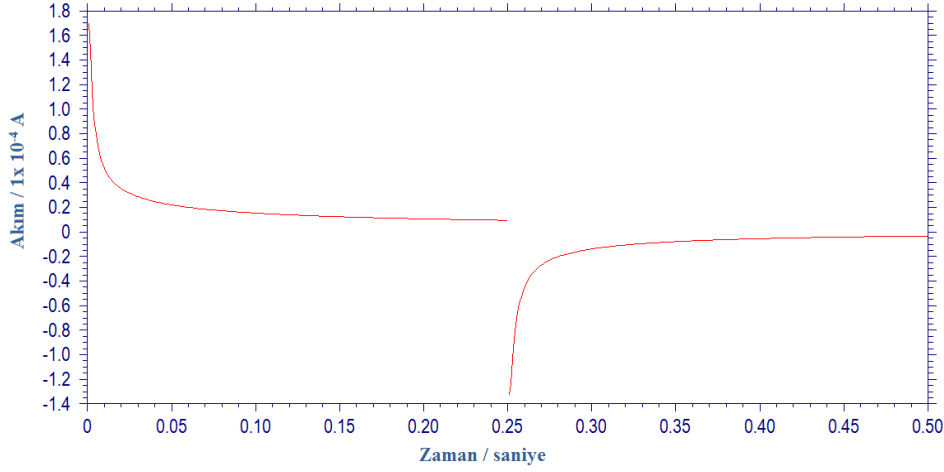
Bölüm 2.4 de anlatıldığı üzere; sentezlenen formazanların ve standart madde olarak kullanılan ferrosenin Cottrell eğimlerinin hesaplanabilmesi için CA deneyleri yapıldı ve bu deneyler için CV deneylerinde belirlenen potansiyel değerleri esas alındı. Bu deneyler sonucunda elde edilen $i-t^{-1/2}$ grafiklerinin eğimleri alınarak kolerasyon katsayıları kaydedildi. *TFF*, *1 Nolu*, *2 Nolu* ve *3 Nolu* formazanlar için alınan CV sonuçları değerlendirilerek, yapılan kronoamperometri (CA) deney sonuçları Çizelge 4.11.de verildi.

Çizelge 4.11. Formazanların DMSO ortamında Pt disk elektrotta elde edilen CA sonuçları

E_b (mV)	E_{uy} (mV)	1 Nolu formazan		2 Nolu formazan		3 Nolu formazan	
		$S_{Cottrell}$ $\times 10^{-6} (A s^{1/2})$	R	$S_{Cottrell}$ $\times 10^{-6} (A s^{1/2})$	R	$S_{Cottrell}$ $\times 10^{-6} (A s^{1/2})$	R
-1.400	-0.800	7.40	0.99086	6.60	0.99017	6.87	0.99294
-1.400	-0.800	6.87	0.98236	6.70	0.99346	6.85	0.99361
-1.400	-0.800	7.4	0.99274	6.65	0.99460	6.87	0.99389
-1.400	-0.800	7.39	0.99270	6.52	0.98570	6.83	0.98961

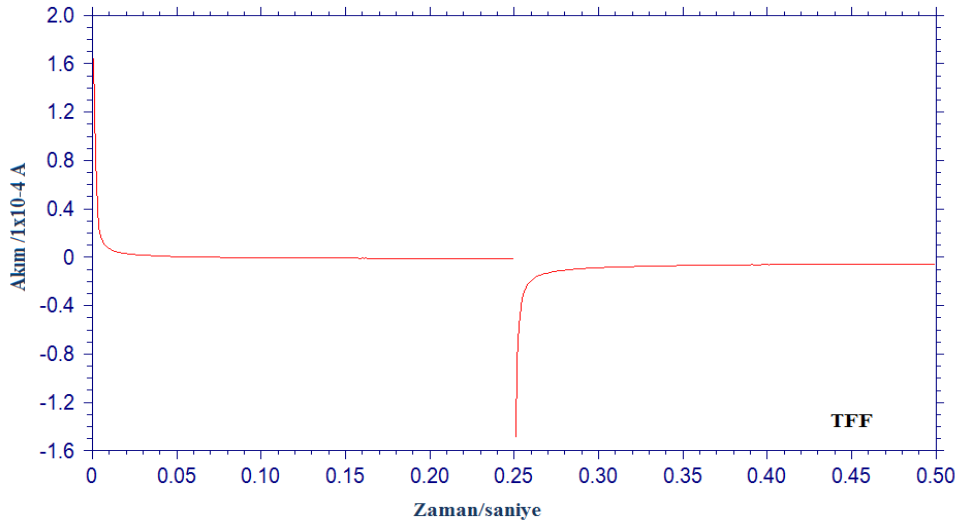
Dönüşümlü voltametri çalışmasından elde edilen sonuçlar doğrultusunda belirlenen potansiyel aralığında ilk olarak referans madde kabul edilen ferrosenin kronoamperometri metodu ile CA voltamogramı alındı ve ardından sentezlenen tüm bileşiklerin aynı destek eletrolit içerisinde hazırlanan çözeltilerinin üçlü elektrot sistemi ile CA voltamogramları alınarak incelendi.

DMSO çözünen 0,1 M TBA-TFA destek elektrolit ortamında, 1×10^{-4} M Ferrosenin belirlenen potansiyel aralığında, Ag/Ag^+ (AgNO_3) referans elektrotuna karşı alınan, akımın zamana karşı değişimini gösteren CA voltamogramı şekil 4.23 de verildi.

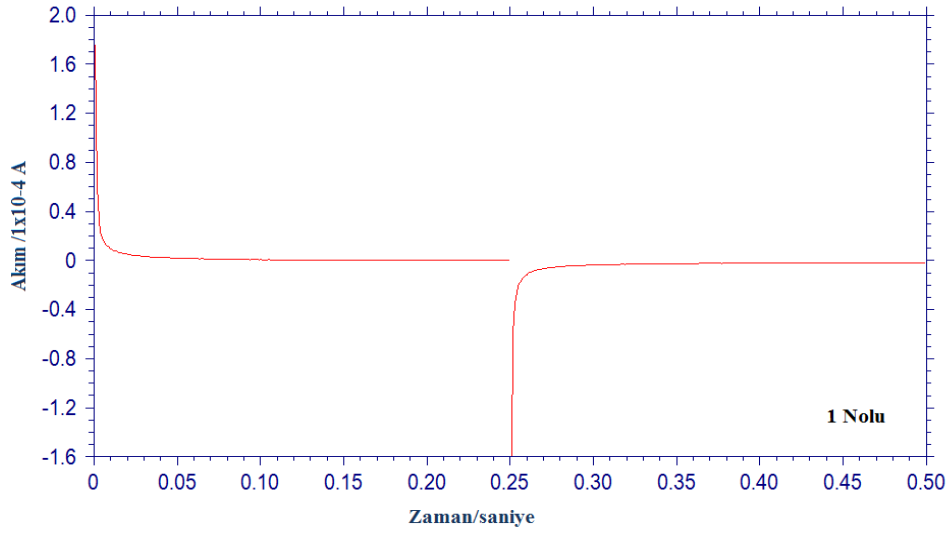


Şekil 4.21. Ferrosenin CA voltamogramı (Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3))

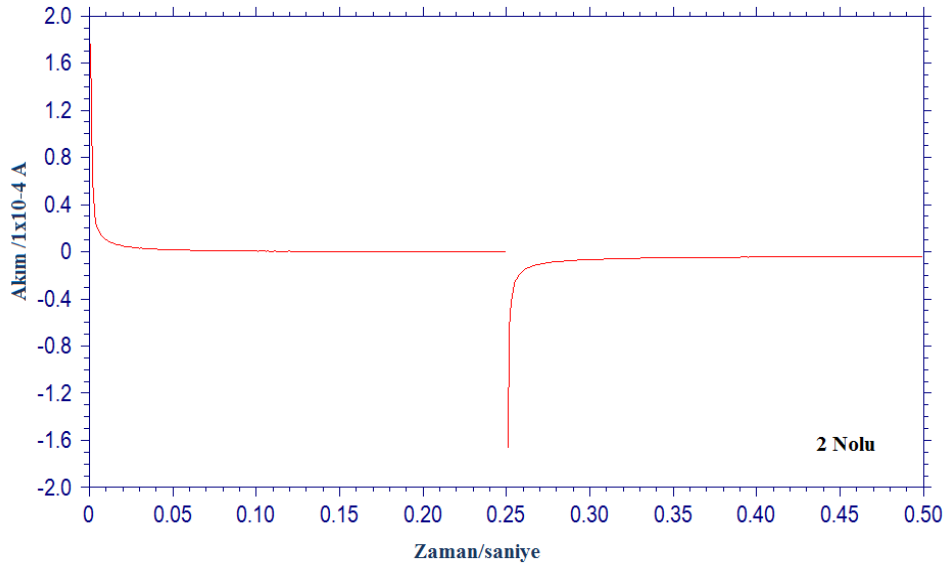
DMSO çözünen 0,1 M TBA-TFA destek elektrolit ortamında, 1×10^{-3} M *TFF*, 1 *Nolu*, 2 *Nolu*, 3 *Nolu* formazanların belirlenen potansiyel aralığında, Ag/Ag^+ (AgNO_3) referans elektrotuna karşı alınan, akımın zamana karşı değişimini gösteren CA voltamogramları Şekil 4.22-4.25 de verildi.



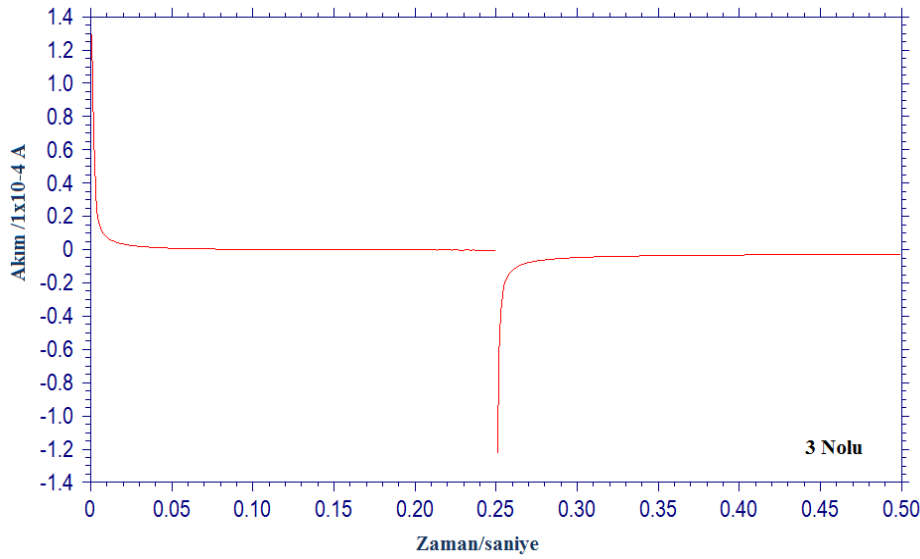
Şekil 4.22. *TFF* (1×10^{-3} M)'nin akımın zamanla değişimini gösteren CA voltamogramı (Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3))



Şekil 4.23. 1 Nolu formazanın (1×10^{-3} M) akımın zamanla değişimini gösteren voltamogramı (Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3))



Şekil 4.24. 2 Nolu formazanın (1×10^{-3} M) zamanla değişimini gösteren CA grafiği (Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3))



Şekil 4.25. 3 Nolu formazanın (1×10^{-3} M) zamanla değişimini gösteren CA grafiği
(Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3))

4.2.4. Ultra Mikro Elektrot ile yapılan Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Sonuçları

Sentezlenen formazanlar ve standart referans madde olarak kullanılan ferrosen için elde edilen UME sınır akımları ve bunların ortalamaları Çizelge 4.12’de verildi.

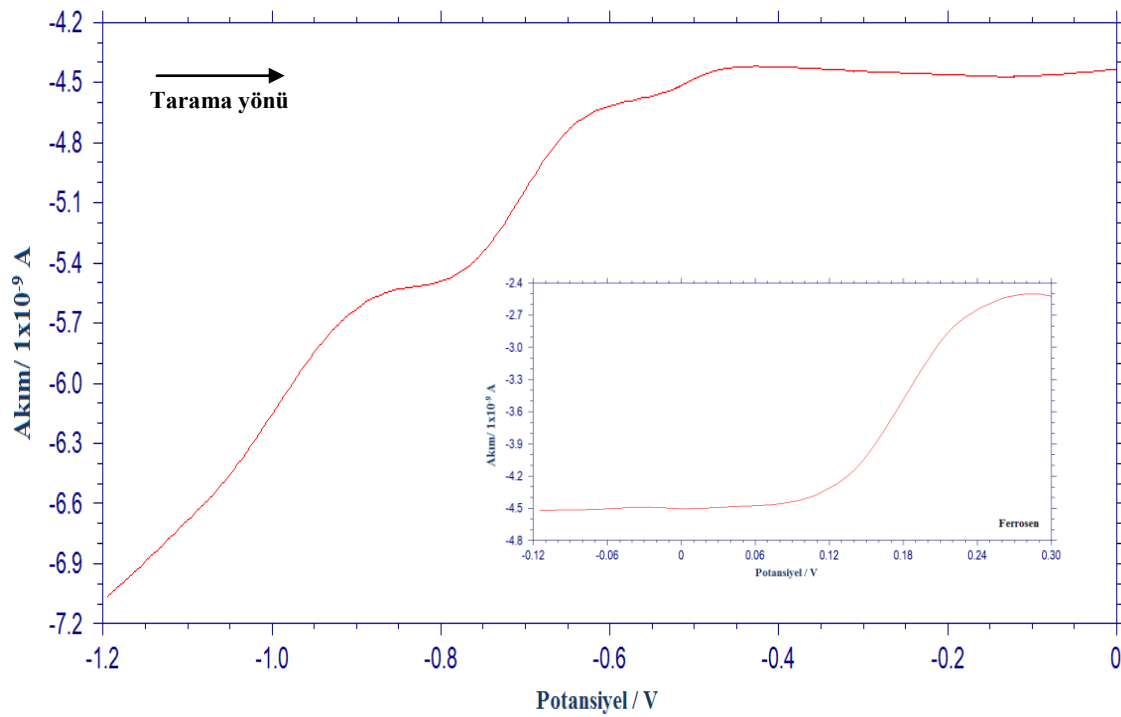
Çizelge 4.12. Sentezlenen formazanların (8×10^{-4} M) ve ferrosenin (8×10^{-4} M) susuz ortamda UME’da elde edilen sınır akım değerleri ($v = 0.05$ V/s) (Çözücü: DMSO)

Sentezlenen Formazanlar	Sınır akım değerleri ve ortalaması* ($\times 10^9$) i , A ($v = 0.05$ V/s)						
	i_{S1}	i_{S2}	i_{S3}	i_{S4}	i_{S5}	i_{S6}	i_{Sort}
TFF	1.360	1.346	1.346	1.360	1.312	1.318	1.340
	1.010	1.018	1.111	1.016	1.118	1.000	1.045
1 Nolu	1.516	1.406	1.273	1.438	1.704	1.334	1.445
2 Nolu	8.000	7.980	7.812	7.985	8.125	8.138	8.001
	5.170	5.185	5.128	5.008	5.376	5.345	5.202
3 Nolu	2.570	2.586	2.712	2.129	2.670	2.389	2.510
Ferrosen	1.210	1.340	1.342	1.215	1.217	1.341	1.278

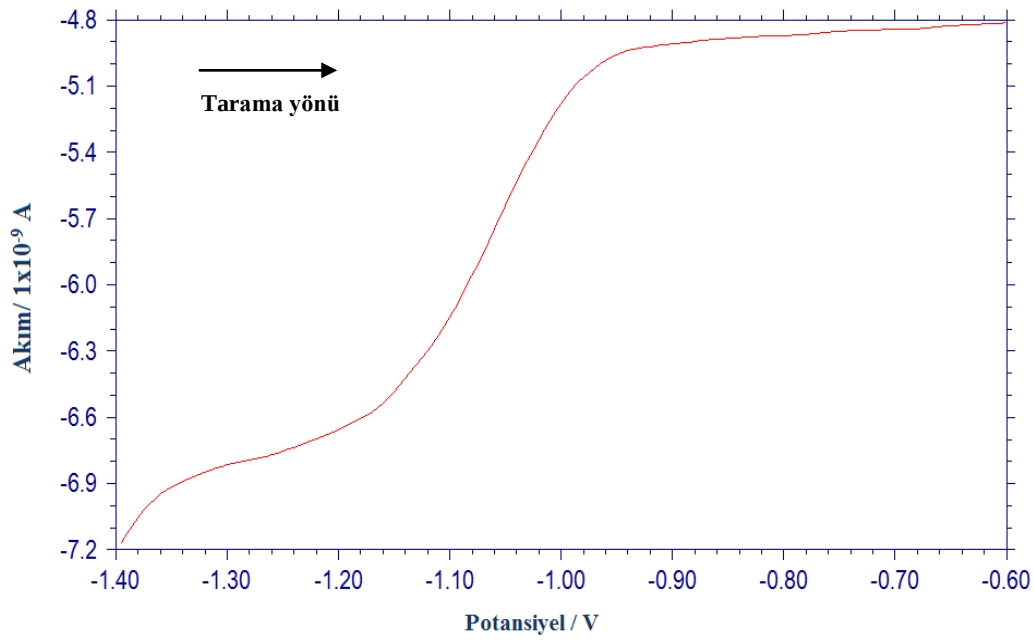
*N=6

Ultramikro platin elektrot için farklı tarama hızlarında (3, 5, 8, 10, 20 mV/s) ölçümler alındı. Ölçümlerde çalışılan maddelerin bazıları için iki pikin sınır akımı olduğu gözlenirken, bazılarında bir pikin sınır akımı olduğu gözlemlendi. Hesaplanan sınır akımlar, altı deney sonucu elde edilen sınır akımların ortalaması şeklinde verildi.

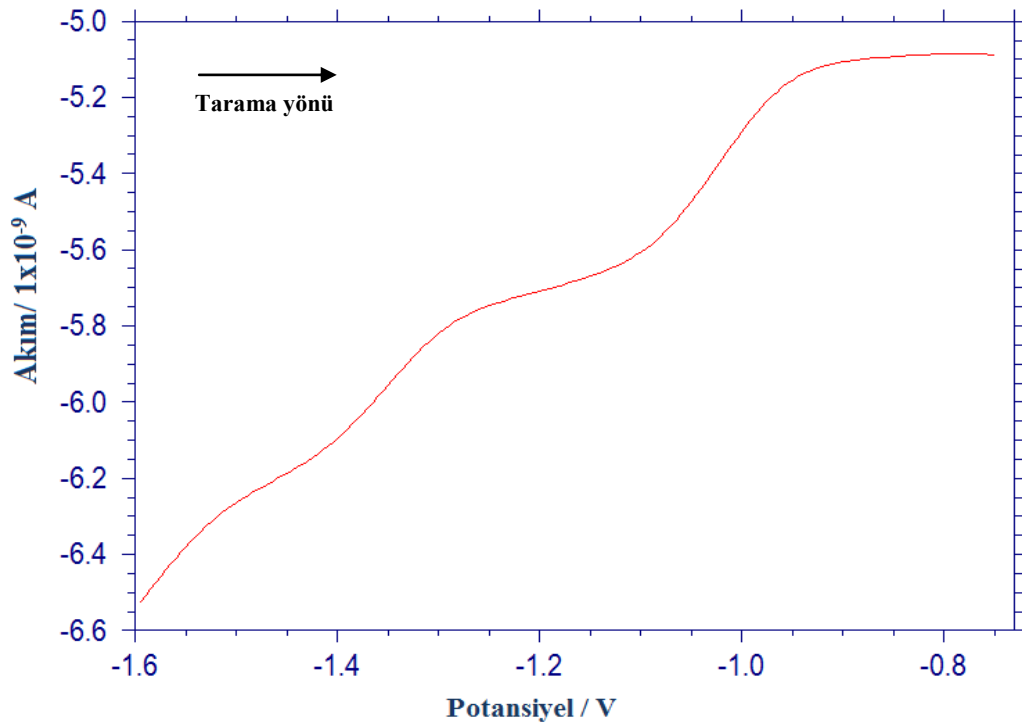
İncelen maddelerin ultramikro Pt elektrot yüzeyindeki yükseltgenme reaksiyonlarında aktarılan elektron sayısının(n) Cottrell eşitliği ile hesaplanmasında, standart referans madde olarak ferrosen kullanıldı. Bu deneyde, sınır akımı değerlerini elde etmek amacıyla maddelerin ve ferrosenin yükseltgenme pik potansiyelleri kullanılarak doğrusal taramalı voltamogramları alındı. Sentezlenen formazanların 1.8×10^{-4} M'lık çözeltilerinin, ultramikro Pt elektrot yardımıyla elde edilen doğrusal taramalı voltamogramları Şekil 4.26-4.29 verildi.



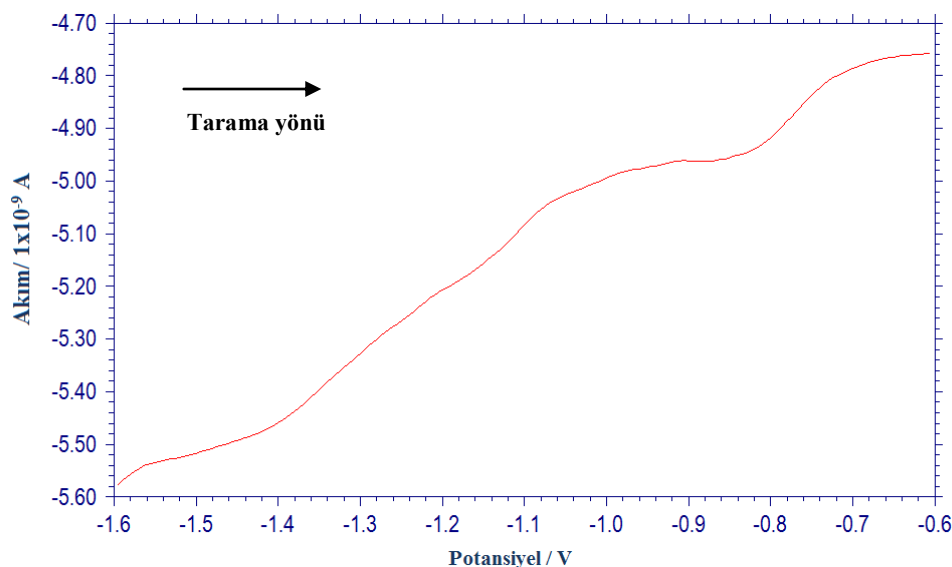
Şekil 4.26. *TFF*'nin (1.8×10^{-4} M) LSV voltamogramı (Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3), Çalışma elektrot: ultra mikro disk Pt elektrot, Tarama hızı: 5 mV/s)



Şekil 4.27. 1 Nolu formazanın (1.8×10^{-4} M) LSV voltamogramı (Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3), Çalışma elektrot: ultra mikro disk Pt elektrot, Tarama hızı: 5 mV/s)



Şekil 4.28. 2 Nolu formazanın (1.8×10^{-4} M) LSV voltamogramı (Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3), Çalışma elektrot: ultra mikro disk Pt elektrot, Tarama hızı: 5 mV/s)



Şekil 4.29. 3 Nolu formazanın (1.8×10^{-4} M) LSV voltamogramı (Referans elektrot: Ag/Ag^+ (AgNO_3), Çalışma elektrot: ultra mikro disk Pt elektrot, Tarama hızı: 5 mV/s)

CV deneyleri ve CA deneylerinden elde edilen veriler ışığında ultra mikro platin disk elektrot ile yapılan UME deneylerinden elde edilen ortalama sınır akımlar ve standart sapma değerleri hesaplandı. Hesaplanan mol başına aktarılan elektron sayıları ve difüzyon katsayısı standart sapmalarıyla birlikte Çizelge 4.13 de verildi.

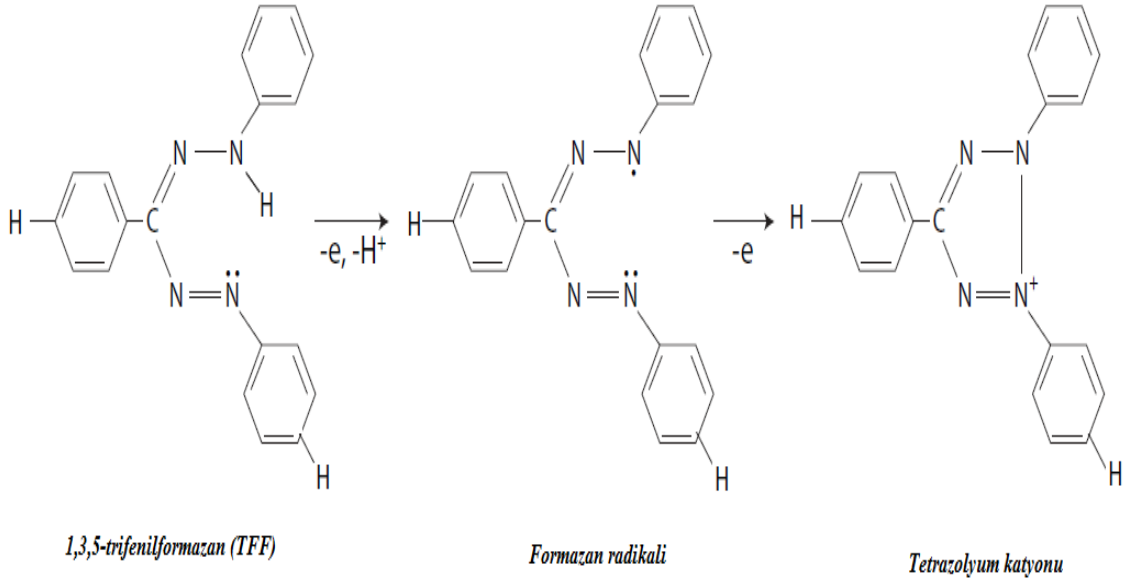
Çizelge 4.13. Sentezlenen formazanların, TBA TFB iletkenlik artırıcı ve susuz ortamda (DMSO), ultra-mikro platin disk elektrot ile hesaplanan mol başına aktarılan elektron sayısı

Sentezlenen Formazanlar	Cottrell Eğimi $\times 10^7$ (S, $\text{A s}^{1/2}$)	UME sınır akımı* $\times 10^9$ (i, A)	Mol başına aktarılan elektron sayısı(n)		Difüzyon katsayısı* $\times 10^9$ ($\text{D}, \text{cm}^2/\text{s}$)
			1.Pik	2.Pik	
TFF	27.6 ± 1.01	1.340	0.67	0.56	29.3 ± 6.7
1 Nolu	49.8 ± 9.01	1.445	2.18	-	10.5 ± 6.22
2 Nolu	66.0 ± 2.45	8.001	0.72	1.08	18.2 ± 3.25
3 Nolu	68.7 ± 3.38	2.510	2.43	-	16.5 ± 5.57
Ferrosen	12.1 ± 9.47	1.278	1	-	13.7 ± 7.89

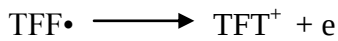
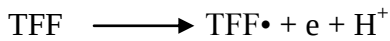
* N = 6

4.3. Dönüşümlü Voltametri Sonuçları İle Mekanizma Belirleme

Elektrokimyasal metotlarla çalıştığımız formazanların ultra mikro platin disk elektrotta mol başına aktarılan elektron sayısı, *TFF* ve 2 *Nolu* bileşik için 1 elektron, 1 *Nolu* ile 3 *Nolu* bileşikler için 2 elektron olarak hesaplandı. Bu durumda mol başına 1 elektron aktarılan elektrokimyasal reaksiyonlar için mekanizma aşağıdaki gibi önerildi.

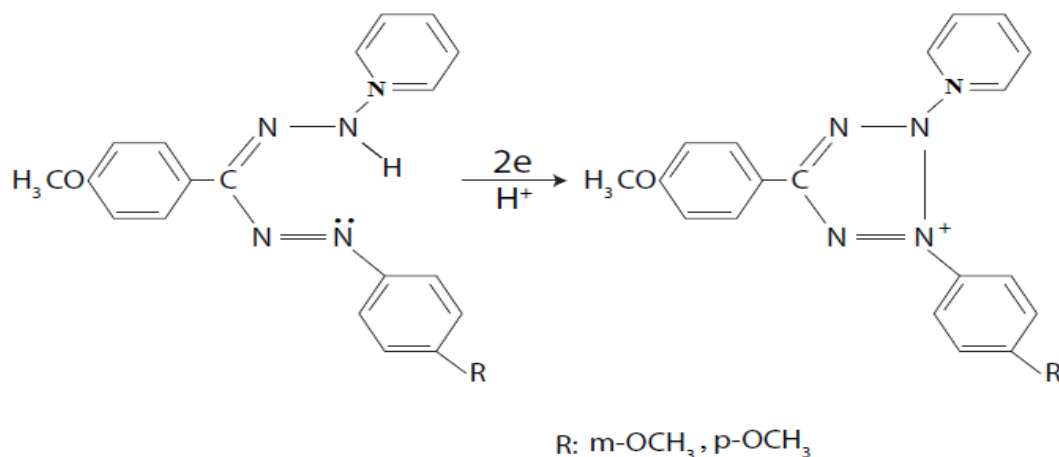


Bileşiğin mol başına 1 elektron vermesi ve yapıya proton bağlanır ve bileşik formazan radikaline dönüşür, daha sonra formazan radikalinin elektron vermesiyle tetrazolyum katyonu oluşur. *TFF* ve 2 *Nolu* bileşik için elektrot yüzeyinde gerçekleşen bu reaksiyon EC mekanizması üzerinden yürümektedir.



1 *Nolu* ve 3 *Nolu* bileşiklerde gerçekleşen mol başına 2 elektron aktarılan elektrokimyasal reaksiyon için ise; aşağıdaki mekanizma önerilmiştir.





1 ve 3 Nolu bileşiklerde tek basamakta 2 elektron transferi ile formazan radikaline dönüşen bileşik daha sonra yapıdan proton ayrılması ile tetrazolyum katyonuna dönüşür. Gerçekleşen reaksiyon tek basamaklı 2 elektronlu EC mekanizması üzerinden yürümektedir.

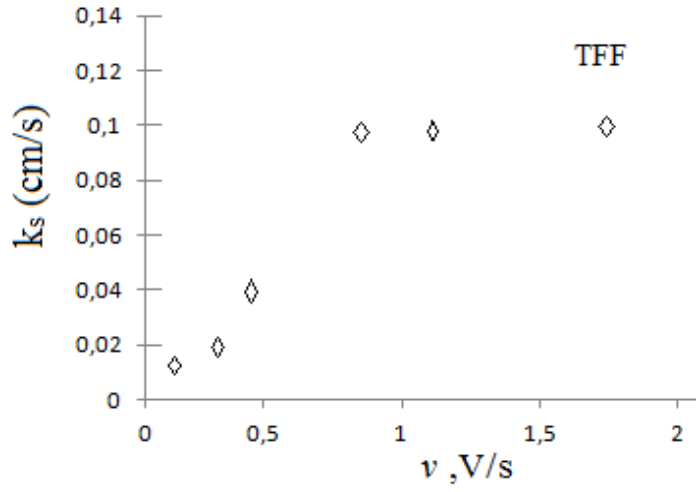
4.4. Standart Hız Sabitinin (k_s) Hesaplanması

Formazanların, elektrot yüzeyinde indirgenme reaksiyonuna ait standart hız sabiti (k_s) Bölüm 2.4.4 de anlatıldığı gibi Klingler ve Kochi metoduna göre CV tekniği ile incelenerek hesaplandı. Bu yöntemle göre hesaplanan k_s ve standart sapma (s) değerleri Çizelge 4.14 de verildi. Yarı tersinir sistemlerde standart hız sabit değeri (k_s), 0,1 den büyük 10^{-5} den küçük olup, transfer katsayısı (α); 0.5 den farklı değer alır. Çizelge 4.14’de verilen değerler tarama hızından bağımsız olarak değişen k_s değerlerinin ortalamasıdır.

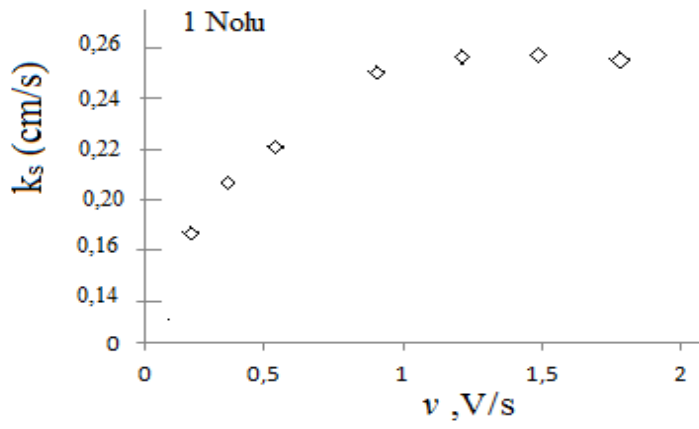
Çizelge 4.14. Formazanların indirgenme reaksiyonunun standart hız sabiti değerleri (k_s)

Sentezlenen Formazanlar	Standart hız sabiti değerleri (k_s) / (cm/s) $\pm$ s ($\times 10^4$)
TFF	11.7 $\pm$ 1.21
1 Nolu	12.5 $\pm$ 1.19
2 Nolu	11.9 $\pm$ 2.30
3 Nolu	11.3 $\pm$ 4.17

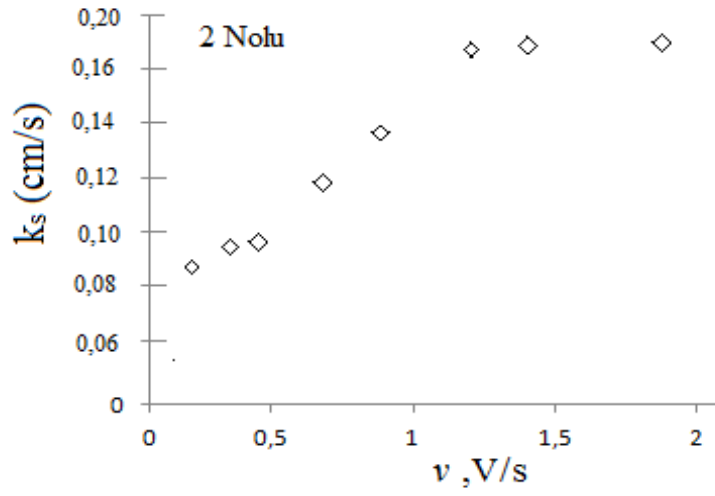
Hesaplanan k_s değerlerinin tarama hızıyla değişimini gösteren grafikler şekil 4.30-4.33 de verildi.



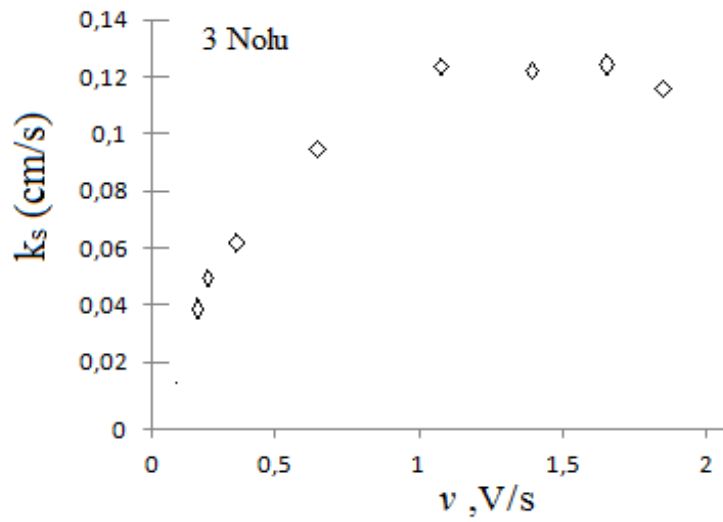
Şekil 4.30. *TFF*'nin standart hız sabiti değerlerinin tarama hızı ile değişimi



Şekil 4.31. *1 Nolu* formazanının standart hız sabiti değerlerinin tarama hızı ile değişimi



Şekil 4.32. 2 Nolu formazanın standart hız sabiti değerlerinin tarama hızı ile değişimi



Şekil 4.33. 3 Nolu formazanın standart hız sabiti değerlerinin tarama hızı ile değişimi

Çizelge 4.14 ve Şekil 4.29-4.33 değerlendirildiğinde hesaplanan standart hız sabit değerlerinin literatürle uyumlu olduğu, sistemin yarı tersinir olduğunu tespit edildi [36-43].

5. SONUÇ

Bu çalışmada sentezlenen *TFF*, *1 Nolu*, *2 Nolu* ve *3 Nolu* formazanların yapıları çeşitli spektrometrik yöntemlerle (IR, UV, MS, ^{13}C NMR, ^1H NMR) aydınlatıldı. Kütle spektroskopisi sonuçlarında molekül piklerinin yanı sıra, temel pikler ve bileşiklerin yapılarında bulunan muhtemel ve spesifik sübsitütie grupların pikleri ayrı ayrı incelendi. Buna göre *TFF* için molekül piki 299.1 - 300.1 eV de gözlenirken, *1 Nolu*, *2 Nolu* ve *3 Nolu* bileşiklerde molekül piki sırasıyla; 228.1 eV, 226.1 eV ve 226,1 eV olarak tespit edildi.

IR spektrumları değerlendirilerek sentezlenen formazanların yapısında bulunan çeşitli bağların varlığı (C=N, N-H, C=C, N=N vs.) kanıtlandı. ^{13}C NMR spektrumlarında, *TFF*'de olması gereken 13 tane karbon atomu için ayrı ayrı pikler gözlenirken, sübsitütie formazanlarda ise bu durum yapılarına katılan sübstütient grupların varlığından dolayı 18 tane karbon atomu piki olarak ortaya çıkmıştır. Yapıda özellikle incelenen imino-C (C-N) değerleri *TFF* için 148.80 ppm, *1 Nolu*, *2 Nolu* ve *3 Nolu* bileşikler için ise sırasıyla; 148.20 ppm, 148.62 ppm, 148.53 ppm olarak tespit edildi. Bu durum sübsitütie formazanların yapılarındaki elektron yoğunluğundan ve sübsitütie grupların elektron salıcı olma özellikleriyle uyum içindedir. ^1H NMR sonuçlarının da aynı şekilde bileşiklerin yapı ve formülleriyle uyumlu olduğu görüldü.

UV spektrumları incelendiğinde sübsitütie formazanlarda *TFF*'ye göre gözlenen λ_{max} değerlerinde kayma en fazla *1 Nolu* bileşikte gerçekleşirken, farklı çözücülerde λ_{max} değerlerinde farklılık gözlemlendi. Yapıdaki elektron salıcı grupların ($-\text{OCH}_3$) varlığı λ_{max} değerlerinin daha kısa dalga boyuna kaydırmıştır. *TFF* için DMSO çözücüsünde 530-534 nm aralığında iken, *1 Nolu* bileşik için bu değer 477 nm, *3 Nolu* bileşik için ise; 473 nm olarak okundu. DMSO çözücüsünde *2 Nolu* bileşik için herhangi bir λ_{max} değeri görülmezken, aseton çözücüsünde 479 nm, benzende 484 nm ve metanolde 471 nm olarak gözlemlendi. Bu durum hem sübsitütie grupların farklılığı, konumları hem de çözücülerin polaritelerinin etkisiyle açıklanmaktadır.

Sentezlediğimiz, yapısını aydınlattığımız formazanların Platin (Pt) elektrot kullanarak dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve doğrusal taramalı voltametri (LSV) ile susuz ortamlarda elektrokimyasal davranışları incelendi. Bu çalışmalar sonunda

TFF, 1 *Nolu*, 2 *Nolu* ve 3 *Nolu* formazanların platin disk elektrotu yüzeyinde belirlenen yükseltgenme pik potansiyelleri Çizelge 5.1 de verildi.

Çizelge 5.1. Sentezlenen formazanların Pt elektrot yüzeyindeki yükseltgenme potansiyelleri

Sentezlenen Formazanlar	<i>TFF</i>	1 <i>Nolu</i>	2 <i>Nolu</i>	3 <i>Nolu</i>
$E^1_{yük} (mV)$	-1279	-1129	-937	-1276
$E^2_{yük} (mV)$	-724	—	-324	—

Yapılarında elektron salıcı grupların varlığı nedeniyle sübsitütie formazanalarda *TFF*'ye göre yükseltgenme pik potansiyelinde daha pozitif kayma gözlemlendi. Yükseltgenme pik potansiyellerindeki pozitif kayma en fazla 2 *Nolu* bileşikte gözlenmekte olup $-OCH_3$ sübsitütie grubunun $-m$ konumundaki indüktif etkisiyle uyumlu olduğu tespit edildi.

Platin disk çalışma elektrotunun yüzeyinde gerçekleşen olaylarda adsorpsiyon olup olmadığını incelemek amacıyla $\log i_p$ nin tarama hızı ($\log v$) ile değişimi grafiğe geçirilmiş ve okunan eğim değerlerinden gerçekleşen reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu ortaya konuldu. Ayrıca CV voltamogramlarında pik potansiyellerinin tarama hızıyla ve madde miktarıyla değişimleri incelenmiş olup, reaksiyonun yarı tersinir olarak yürüdüğü kanıtlandı.

İncelenen formazanlar için ultra mikro platin disk elektrotta mol başına aktarılan elektron sayısı *TFF* ve 2 *Nolu* bileşik için 1 elektron, 1 *Nolu* ile 3 *Nolu* bileşikler için iki elektron olarak hesaplandı. Bu durumda mol başına bir elektron aktarılan elektrokimyasal reaksiyon için aşağıdaki mekanizma önerildi.



Bu mekanizmaya göre, formazanın mol başına bir elektron vermesi ve yapıya proton bağlanması sonucunda formazan radikali oluşur, daha sonra formazan radikalinin elektron vermesiyle tetrazolyum katyonu oluşur. *TFF* ve 2 *Nolu* bileşik için elektrot yüzeyinde gerçekleşen bu reaksiyonun EC mekanizması üzerinden yürümekte olup, literatürle uyumludur [30].

1 Nolu ve *3 Nolu* formazanlarda gerçekleşen mol başına iki elektron aktarılan elektrokimyasal reaksiyon için ise aşağıdaki mekanizma önerildi.



1 ve *3 Nolu* bileşiklerde tek basamakta 2 elektron transferi ile formazan radikaline dönüşen yapı, daha sonra yapıdan proton ayrılması ile tetrazolyum katyonuna dönüşür. Buna göre gerçekleşen reaksiyon tek basamaklı iki elektronlu EC mekanizması üzerinden yürümekte ve sonuçlar literatürle uyum halinde olduğu belirlendi [16].

Radikal oluşumunun zor olması ve oldukça katodik potansiyeli gözlenmesine rağmen radikalın tetrazolyum katyonuna dönüşümü daha kolay gerçekleşmektedir. Ultra mikro platin disk elektrot ile yapılan CA ve CV analiz sonuçları ile hesaplanan standart heterojen hız sabiti (k_s) değerleri incelendiğinde hız belirleyen basamağın radikal oluşum basamağı yani birinci yükseltgenme basamağı olduğu tespit edildi [5].

Sentezlenen formazanların, çalışma elektrotu yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlarının difüzyon kontrollü yarı tersinir EC mekanizması üzerinden yürüdüğü, reaksiyonun mekanizmasının *TFF* ve *2 Nolu* bileşikler için iki basamakta mol başına bir elektron aktarılması ile, *1 Nolu* ve *3 Nolu* bileşikler için tek basamakta mol başına iki elektron aktarılmasıyla gerçekleştiği, sonuçların literatür bilgileri ile uyumlu olduğu sonucuna varıldı [5,16,30].

KAYNAKLAR

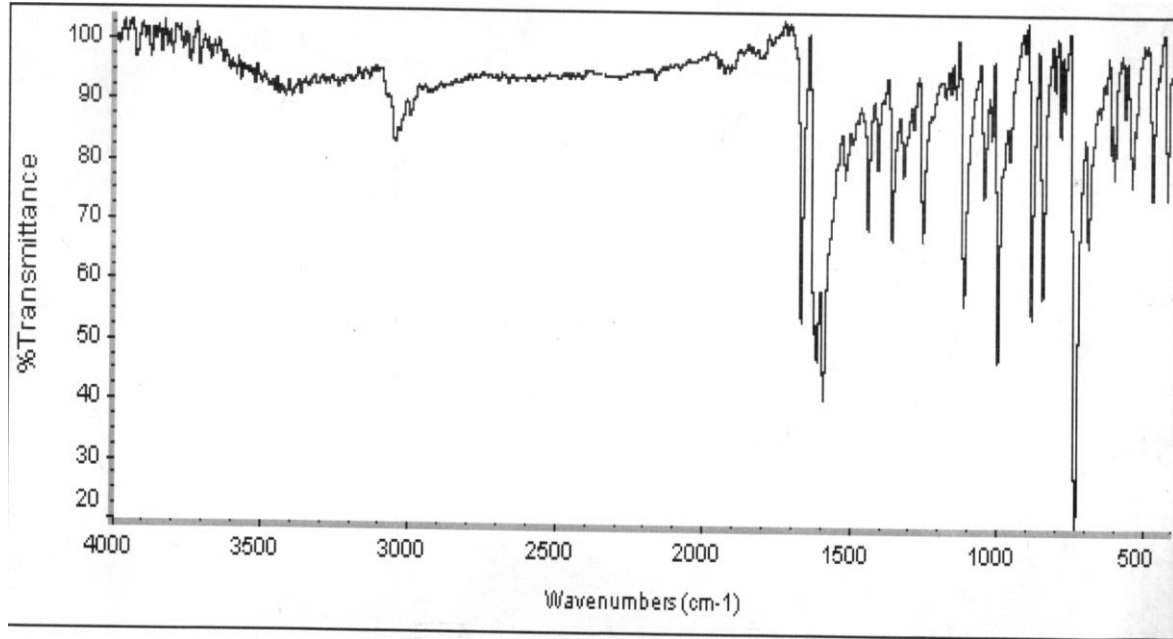
1. Hunter, L. and Roberts, C. B.(1941). *Journal of the Chemical Society*, 821-823.
2. Shehatta, I. And Kiwan, A. M.(2001). *Journal of Solution Chemistry*, 30, 389-400.
3. Sherif, O.E., Issa, Y.M., Hassouna, M.E.M. And Abass.(1993). *Monatshefte für Chemie*, 124, 627-635.
4. Durukan Can, Ş.(1998) *3-Sübsititüefenil-1,5-Difenilformazanların sentezi ve UV-Görünür Bölge Spektrumların incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
5. Tezcan, H.; Ekmekci, G.; Aksu, M.L.(2013). *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 37, 57-65.
6. Lewis, J.W. and Sandorfy, C.(1983). *Can Journal Chemistry*. 61. 809–816.
7. Katritzky A.R., Belyakov S.A., Cheng D. And Durst, H.D.(1995). *Synthesis*, 5, 577–581.
8. Schiele V.C., Ber (1964). 30, 308–318.
9. Mattson, A.M., Jensen, C.O. and Dutcher, R.A.(1947). *Science*, 5, 294–295.
10. Wan, H., Williams, R., Doherty, P. and Williams, D.F. (1994). *Journal of Materials Science Materials in Medicine*. 5, 154–159.
11. Plumb, J.A., Milroy R., Kaye S.B. (1989). *Cancer Research*. 49, 4435-40.
12. Aziz DM Animal reproduction science (2006). 92, 1-8.
13. Sah, P., Bidawat, P., Seth, M., Gharu, CP.(2010). *Arabian Journal Of Chemistry*. 2, 181-187.
14. Uraz, G., Yılmaz, E., Tezcan, H., Porsuk, N., Imamoğlu, G., Kartli, OS.(2012). *Asian Journal of Chemistry*. 5, 1924-1926.
15. Umemoto, K.(1989). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 62, 3783-3789.
16. Abou Elenien, G. M. (1994). *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 375, 301–305.
17. Gökce G., Durmus Z., Tezcan H., Kılıc E. and Yılmaz H. (2005). *Analytical Sciences*. 21, 1–4.
18. Tezcan, H. and Uzluğ, E.(2008). *Dyes Pigments*, 77, 635-645.
19. Tezcan, H., Uzluğ, E., Aksu, M.L.(2008). *Spectrochimica Acta Part A*. 69, 971-979.
20. Tezcan, H., Uzluğ, E., Aksu, M.L.(2008). *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 619-620, 105-116.

21. Tezcan,H., Uzluğ,E., Aksu, M.L.(2008).*Journal Electroanalytical Acta*, 53, 5597-5607.
22. Ibrahim, Y.A., Elwahy, A.H.M, Abbas,A.A.(1994). *Tetrahedron*. 50,11489-98.
23. Ibrahim, Y.A.(1997). *Tetrahedron*. 53,8507-12.
24. Abbas, A.A and Elwahy, A.H.M.(2001). *Synthesis*. 1331.
25. Ibrahim, Y.A, Behbehani, H., Ibrahim, M. R and Abram, N.A. (2002).*Tetrahedron Lett.*43, 6971.
26. Ibrahim, Y.A., Abbas, A.A , Elwaby,A.H.M.(2004).*Review*. 135-149.
27. Creanga, D; Nadejde, C.(2014). *Chemical Papers*. 68,260-271.
28. Gökçe, G.(2004). *Trifenilformazan ve bazı türevlerinin elektrokimyasal davranışlarına kompleks oluşumunun etkisinin incelenmesi*; Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü, Ankara.
29. Sadler, J. L. and Bard, A.J. (1968). *Journal of the American Chemical Society*. 1979-1989.
30. Umemoto, K. (1985). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 58, 2051-2055.
31. Abou-Elenien, G. M., Allah, S. O., Ismail, N. A. And Hosny, W. M. (1988). *Journal of Indian Chemical Society*. LXV, 253-257.
32. Tezcan, H., Sendil, C. and Tezcan, R.(2002). *Dyes Pigments*, 52, 121–127.
33. Tezcan, H., Ozkan N. (2003). *Dyes and Pigments*, 56,159-66.
34. Petchman, H. Von., Ber. (1984).27,1679.
35. Nineham, A. W. (1954).*Chemical Reviews*. 55, 355-436.
36. Erdik, E. (1987). *Denel Organik Kimya.*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi. Yayın No:145.
37. Katritzky A. R., Belyakov, S. A., Cheng, D. And Durst, H. D. (1995). *Synthesis*. 577-581.
38. Abbas, A. A. (1998). *Tetrahedron*. 54, 12421-12428.
39. Bard, A., J., Faulkner, L., R. (2001). *Electrochemical Methods*, John Wiley and Sons. Inc.
40. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A.(2004). *Principles of Instrumental Analysis*”, Eastern Press Pvt. Ltd., Singapore. 563-590.
41. Skoog, A. D., Holler, F. C. and Nieman T. A. (1998). *Principles of Instrumental Analysis*.1-34.

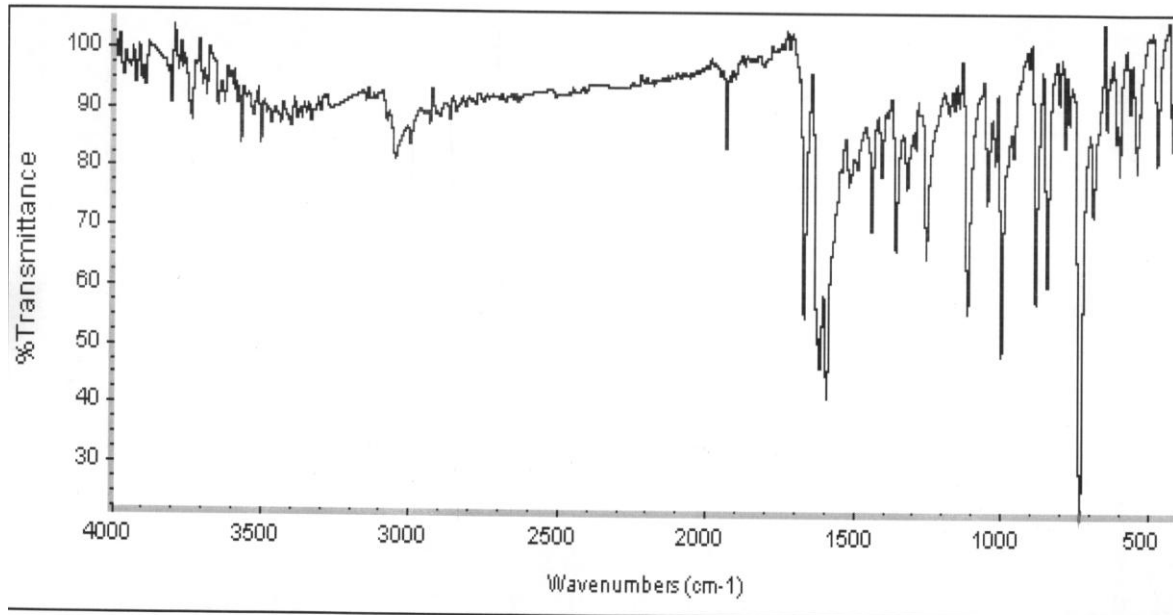
42. Wang, J. (2006). *Analytical Electrochemistry- Third Edition John Wiley and Sons. Inc. New Jersey*. 209-212. 1-28.
43. Gosser, D.K. (1993). *VCH New York*. 169. 37.
44. Kissinger, P.T. and W.R. Heineman. (1983). *Journal of Chemical Education*. 60(9). p. 702
45. Greef, R. , Peat, R. , Peter, L.M., Pletcher, D., Robinson, J. (2001). ISBN 0-13-472093-8.
46. Bard, A.J., Faulkner, L.R. (2001). *John Wiley and Sons Inc. New York*.156-261.
47. Çekirdek, P.(2005). *Voltametrik metotlarla ditiyofosfat anyonlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü, Ankara
48. Tezcan, H., Uyar, T., Tezcan, R.(1989).Journal spectroscopy of Turkey. Egean University, 9, 8-19.
49. Klinger, R.J. and Kochi, J.K. (1981). *Journal Physics Chemistry*. 85, 1731-1741.
50. Wopschall, R.H. and Shain,I.(1967). *Analytical Chemistry*. 39, 1514.
51. Arnold, G. And Schiele, C.(1966). *Spectrochimica Acta*, 25, 685-696.
52. Yüksel, U.(1981). Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir
53. Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B.(2000). “Organic Chemistry-7 th Edition, John Wiley& Sons Inc,Canada.
54. Baranski, A.S., Fawcett, W.R. and Gilbert, C.M. (1985). *Analytical Chemistry*, 57, 166.

EKLER

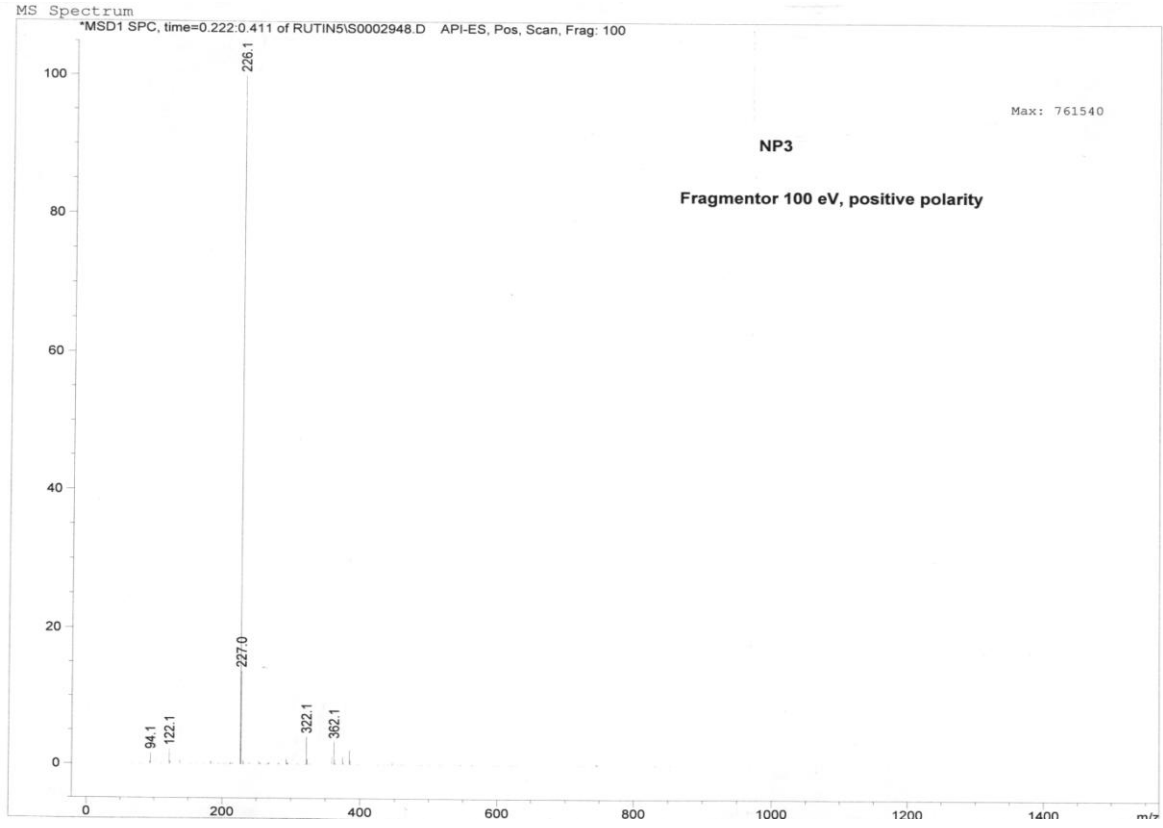
EK-1. 1 Nolu bileşğin IR spektrumu

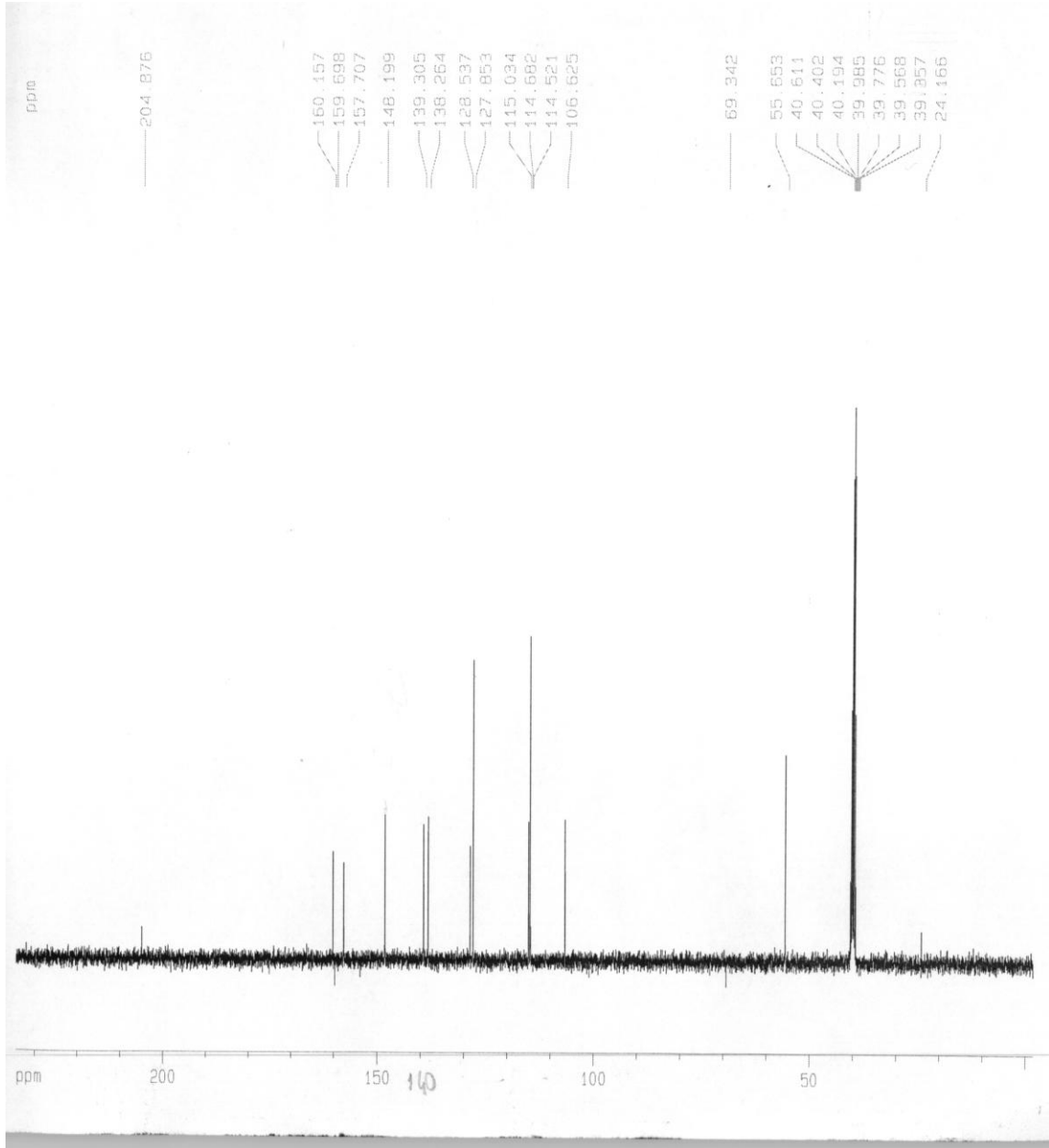


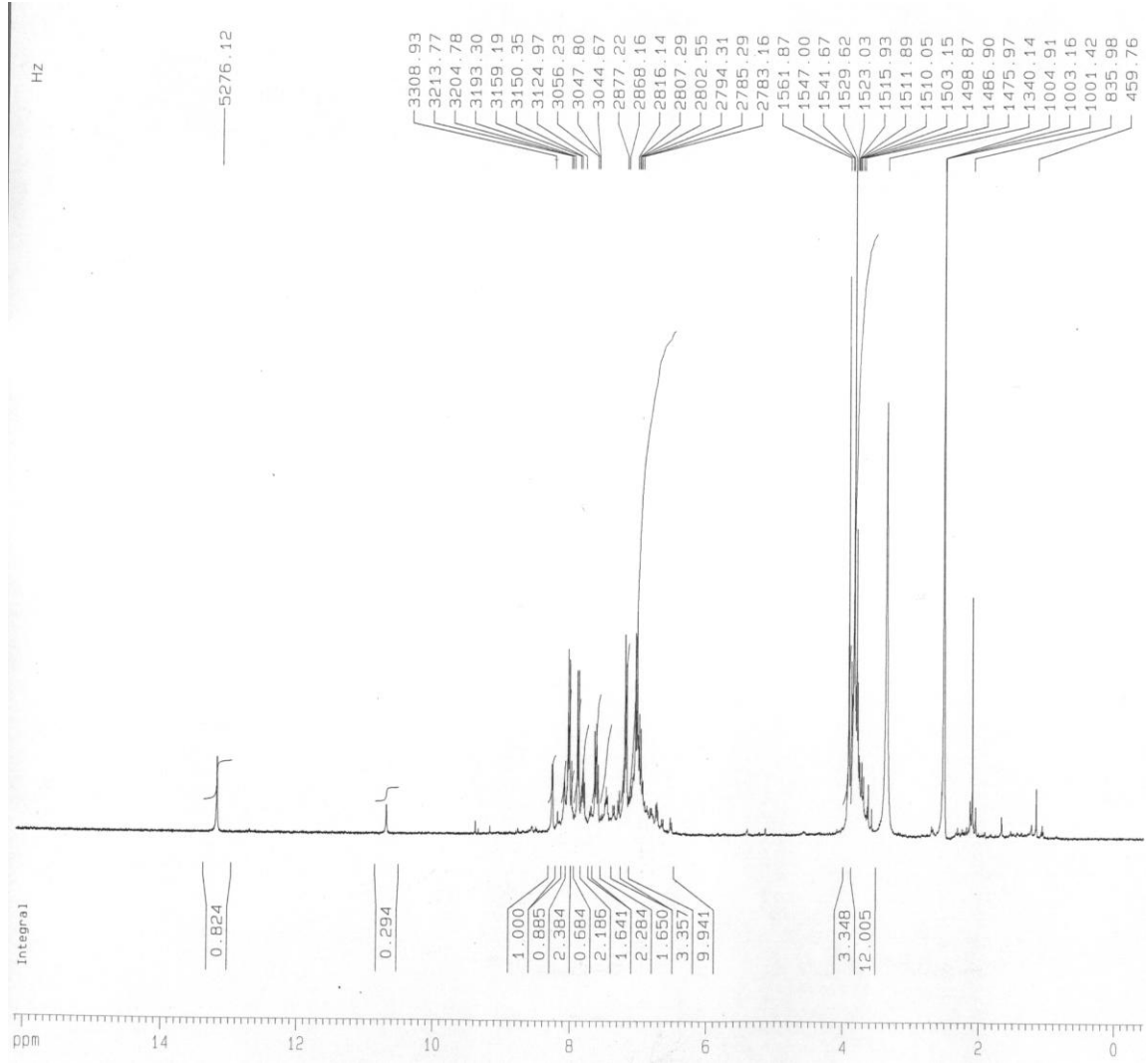
EK-2. 2 Nolu bileşğin IR spektrumu



EK-3. 3 Nolu bileşigin kütle spektrumu



EK-4. 1 Nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu

EK-5. 3 Nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ERTÜRK (PORSUK) Nesrin
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 06.04.1987, Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (506) 488 00 62
 e-mail : nesrinerturk@windwoslive.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fen Fakültesi	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Öğretmenliği	2010
Lise	Yeşilöz Lisesi	2004

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2012-2013	Özel Anaokulu	Eğitim Yöneticisi
2013-Halen	Adalet Bakanlığı	Memur

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Uraz, G., Yılmaz, E., Tezcan,H., Porsuk, N., Imamoğlu, G., Kartli, O.S. (2012) . *Asian Journal of Chemistry*.5,1924-1926.

A

Adsorpsiyon · 22,23,33,41,
42,43,73

B

Bileşik · 12,33,43,53,54,55,57,58,
61,62,63,64,65,66,67,
68,69,70,71

C-Ç

Çizelge · 20,53,54,55,57,58,61,62
63,64,65,66,67,68,69
70,71,72,73,74,75,76,
77,78

D

Disk elektrot · 53,54,55,69,72,75
Dönüşümlü Voltametri · 12,76

E

Elektrokimyasal · 33
Elektroanalitik Yöntemler · 8
Eşitlik · 34,35,41,46

F

Formazan · 5,6,39,40,41

G

Giriş · 1

Grup · 21,22,25,27,48,64,
66,68,100

H

Hidrazon · 26,27,55,56

İ

İndirgenme · 22,33,42,47,63
72,80

K-L

Kaynaklar · 83
Kısaltmalar · 20
Kuramsal Temeller · 5

N-M

Mekanizma · 6

O

Onay · 3

Ö

Özgeçmiş · 90

P

Pik potansiyeli · 17

R

Referans elektrot · 53,54,55,57,
58,61,62,63,
64,65,66,67,
68,70,71,73,
74,78

S

Simgeler · 19
Spektrum · 45,46,47,48,49,
50,87,88,89,90
Sonuç · 80
Sonuçları · 4,6,10,12,22,25,46
48,53,64,66,75,84,88

Ş

Şekil 9,40,53,57,61,63,65,67,70,
73,78,80

T

Tanım · 21

U

Unvan · 34

V-Y

Voltamogram · 56,57,58,61,62
Yükseltgenme · 6



GAZİ GELECEKTİR..